

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002317

International filing date: 16 February 2005 (16.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-051538  
Filing date: 26 February 2004 (26.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 24 March 2005 (24.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

01. 3. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 4 年   2 月 2 6 日  
Date of Application:

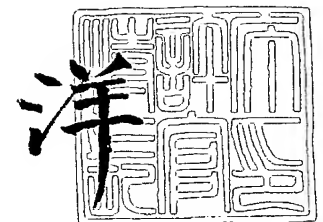
出 願 番 号            特 願 2 0 0 4 - 0 5 1 5 3 8  
Application Number:  
[ST. 10/C] :            [ J P 2 0 0 4 - 0 5 1 5 3 8 ]

出      願      人            コニカミノルタホールディングス株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 4 年 1 0 月 2 2 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



出証番号    出証特 2 0 0 4 - 3 0 9 5 7 6 0

【書類名】 特許願  
【整理番号】 OH0037943  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 H05B 33/14  
H05B 33/22  
C09K 11/06 645

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都日野市さくら町1番地コニカミノルタテクノロジーセンタ  
ー株式会社内  
【氏名】 押山 智寛

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都日野市さくら町1番地コニカミノルタテクノロジーセンタ  
ー株式会社内  
【氏名】 北 弘志

【発明者】  
【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区国見3丁目9番18号  
【氏名】 井上 祥雄

【発明者】  
【住所又は居所】 宮城県仙台市太白区長町8丁目6番10号  
【氏名】 大井 秀一

【特許出願人】  
【識別番号】 000001270  
【氏名又は名称】 コニカミノルタホールディングス株式会社  
【代表者】 岩居 文雄

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 012265  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1

## 【書類名】 特許請求の範囲

## 【請求項 1】

自由回転できないアリール基または自由回転できない芳香族複素環基を少なくとも一つ有する配位子と白金イオンとで形成される白金錯体を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

## 【請求項 2】

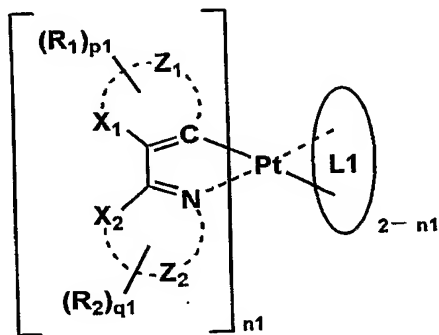
前記白金錯体がオルトメタル化錯体であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

## 【請求項 3】

前記オルトメタル化錯体が、下記一般式 (1) または該一般式 (1) の互変異性体で表される白金錯体であることを特徴とする請求項 2 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

## 【化 1】

## 一般式(1)



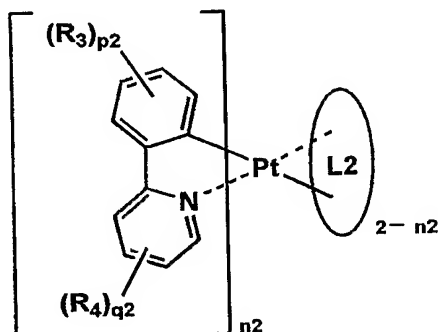
〔式中、 $R_1$ 、 $R_2$ は、各々水素原子または置換基を表す。但し、 $R_1$ 、 $R_2$ の少なくとも一つは該置換基である。 $X_1$ 、 $X_2$ は、各々炭素原子、窒素原子、酸素原子、または、硫黄原子を表し、 $Z_1$ 、 $Z_2$ は、各々芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成するのに必要な原子群を表す。 $n_1$ は、1または2の整数を表し、 $n_1$ が1の時、 $L_1$ は二座配位子を表す。 $p_1$ 、 $q_1$ は、各々0～4の整数を表す。〕

## 【請求項 4】

前記オルトメタル化錯体が、下記一般式 (2) または該一般式 (2) の互変異性体で表される白金錯体であることを特徴とする請求項 2 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

## 【化 2】

## 一般式(2)



〔式中、 $R_3$ 、 $R_4$ は、各々水素原子または置換基を表す。但し、 $R_3$ 、 $R_4$ の少なくとも一



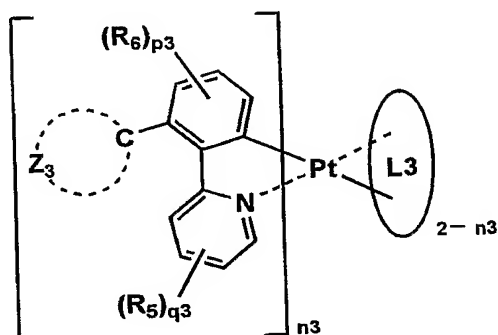
つは該置換基である。n<sub>2</sub>は、1または2の整数であり、n<sub>2</sub>が1の時、L<sub>2</sub>は二座配位子を表す。p<sub>2</sub>、q<sub>2</sub>は、各々0～4の整数を表す。]

【請求項5】

前記オルトメタル化錯体が、下記一般式(3)または該一般式(3)の互変異性体で表される白金錯体であることを特徴とする請求項2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

【化3】

一般式(3)



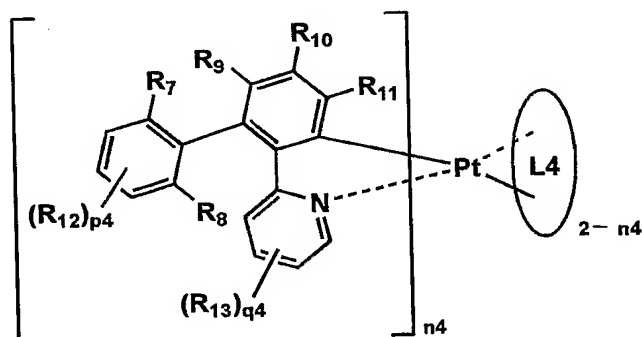
[式中、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>は、各々水素原子または置換基を表す。Z<sub>3</sub>は芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成するのに必要な原子群を表す。n<sub>3</sub>は、1または2の整数であり、n<sub>3</sub>が1の時、L<sub>3</sub>は、二座配位子を表す。p<sub>3</sub>は0～3の整数、q<sub>3</sub>は0～4の整数を表す。]

【請求項6】

前記オルトメタル化錯体が、下記一般式(4)または該一般式(4)の互変異性体で表される白金錯体であることを特徴とする請求項2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

【化4】

一般式(4)



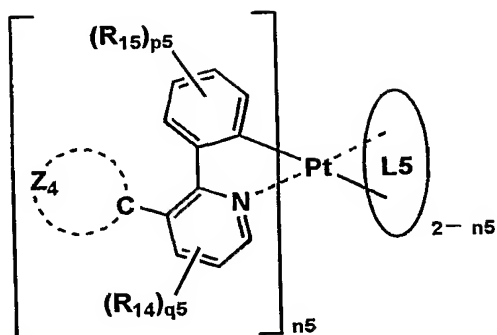
[式中、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>は、各々水素原子または置換基を表す。R<sub>9</sub>～R<sub>13</sub>は、各々水素原子または置換基を表す。n<sub>4</sub>は、1または2の整数であり、n<sub>4</sub>が1の時、L<sub>4</sub>は二座配位子を表す。p<sub>4</sub>は0～3の整数、q<sub>4</sub>は0～4の整数を表す。]

【請求項7】

前記オルトメタル化錯体が、下記一般式(5)または該一般式(5)の互変異性体で表される白金錯体であることを特徴とする請求項2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

## 【化5】

## 一般式(5)



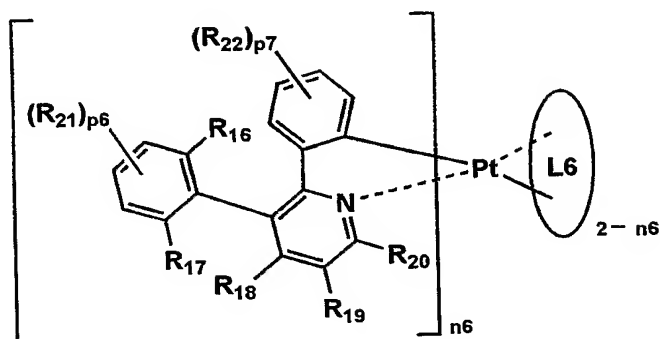
〔式中、 $R_{14}$ 、 $R_{15}$ は、各々水素原子または置換基を表す。 $Z_4$ は芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成するのに必要な原子群を表す。 $n_5$ は、1または2の整数であり、 $n_5$ が1の時、 $L_5$ は二座配位子を表す。 $p_5$ は0～4の整数、 $q_5$ は0～3の整数を表す。〕

## 【請求項8】

前記オルトメタル化錯体が、下記一般式(6)または該一般式(6)の互変異性体で表される白金錯体であることを特徴とする請求項2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

## 【化6】

## 一般式(6)



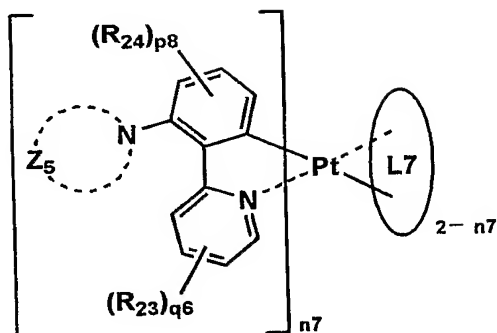
〔式中、 $R_{16}$ 、 $R_{17}$ は、各々水素原子または置換基を表す。 $R_{18} \sim R_{22}$ は、各々水素原子または置換基を表す。 $n_6$ は、1または2の整数であり、 $n_6$ が1の時、 $L_6$ は二座配位子を表す。 $p_6$ は0～3の整数、 $p_7$ は0～4の整数を表す。〕

## 【請求項9】

前記オルトメタル化錯体が、下記一般式(7)または該一般式(7)の互変異性体で表される白金錯体であることを特徴とする請求項2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

## 【化7】

## 一般式(7)



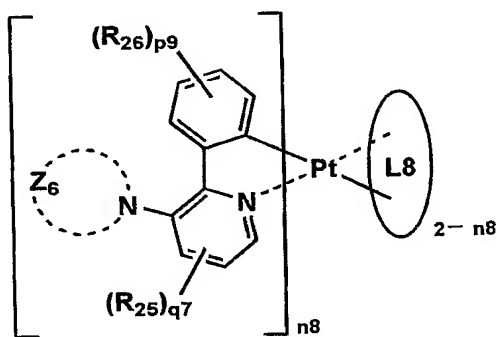
〔式中、 $R_{23}$ 、 $R_{24}$ は、各々水素原子または置換基を表す。 $Z_5$ は、窒素原子とともに、芳香族複素環を形成するのに必要な原子群を表す。 $n7$ は、1または2の整数であり、 $n7$ が1の時、 $L7$ は二座配位子を表す。 $p8$ は0～3の整数、 $q6$ は0～4の整数を表す。〕

## 【請求項10】

前記オルトメタル化錯体が、下記一般式(8)または該一般式(8)の互変異性体で表される白金錯体であることを特徴とする請求項2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

## 【化8】

## 一般式(8)



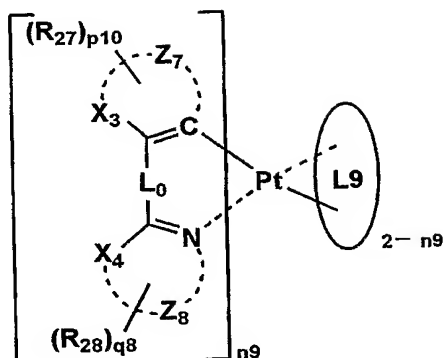
〔式中、 $R_{25}$ 、 $R_{26}$ は、各々水素原子または置換基を表す。 $Z_6$ は、窒素原子とともに、芳香族複素環を形成するのに必要な原子群を表す。 $n8$ は、1または2の整数であり、 $n8$ が1の時、 $L8$ は二座配位子を表す。 $p9$ は0～3の整数、 $q7$ は0～4の整数を表す。〕

## 【請求項11】

前記オルトメタル化錯体が、下記一般式(9)または該一般式(9)の互変異性体で表される白金錯体であることを特徴とする請求項2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

## 【化 9】

## 一般式(9)



〔式中、 $R_{27}$ 、 $R_{28}$ は、各々水素原子または置換基を表す。 $R_{27}$ 、 $R_{28}$ の少なくとも一つは該置換基である。 $L_0$ は二価の連結基を表す。 $X_3$ 、 $X_4$ は、各々炭素原子、窒素原子、酸素原子または硫黄原子を表し、 $Z_7$ 、 $Z_8$ は、各々芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成するのに必要な原子群を表す。 $n_9$ は、1または2の整数であり、 $n_9$ が1の時、 $L_9$ は二座配位子を表す。 $p_{10}$ 、 $q_8$ は、各々0～4の整数を表す。〕

## 【請求項 1 2】

前記白金錯体の、自由回転できないアリール基が置換基Aを有するアリール基であり、自由回転できない芳香族複素環基が、置換基Bを有する芳香族複素環基であることを特徴とする請求項1～11のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

## 【請求項 1 3】

前記置換基Aまたは前記置換基Bが、電子供与性であることを特徴とする請求項12に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

## 【請求項 1 4】

請求項1～13のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【請求項 1 5】

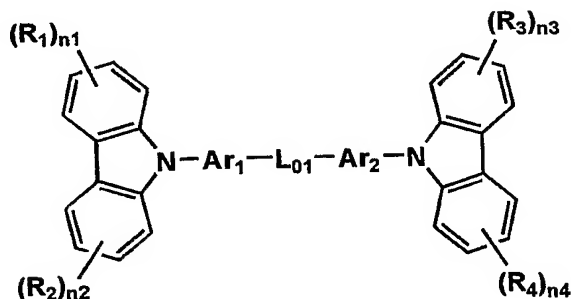
構成層として発光層を有し、該発光層が請求項1～13のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【請求項 1 6】

前記発光層が、下記一般式(10)で表される化合物を含有することを特徴とする請求項15に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【化 1 0】

## 一般式(10)



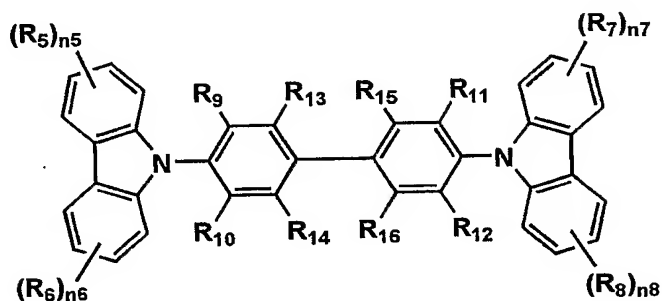
〔式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ は、各々水素原子または置換基を表す。 $n_1$ 、 $n_2$ 、 $n_3$ 、 $n_4$ は、各々0～4の整数を表し、 $A_{r1}$ 、 $A_{r2}$ は、アリーレン基または2価の芳香族複素環基を表す。 $L_{01}$ は2価の連結基を表す。〕

【請求項17】

前記発光層が、下記一般式(11)で表される化合物を含有することを特徴とする請求項15に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化11】

一般式(11)



〔式中、 $R_5 \sim R_{16}$ は、各々水素原子または置換基を表す。但し、 $R_{13} \sim R_{16}$ の少なくとも一つは置換基を表す。 $n_5 \sim n_8$ は、各々0～4の整数を表す。〕

【請求項18】

前記発光層が、カルボリン誘導体または該カルボリン誘導体のカルボリン環を構成する炭化水素環の炭素原子の少なくとも一つが窒素原子で置換されている環構造を有する誘導体を含有することを特徴とする請求項15～17のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項19】

構成層として正孔阻止層を有し、該正孔阻止層がカルボリン誘導体または該カルボリン誘導体のカルボリン環を構成する炭化水素環の炭素原子の少なくとも一つが窒素原子で置換されている環構造を有する誘導体を含有することを特徴とする請求項15～18のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項20】

構成層として正孔阻止層を有し、該正孔阻止層がボロン誘導体を含有することを特徴とする請求項15～19のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項21】

構成層として正孔阻止層を有し、該正孔阻止層が請求項1～13のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有することを特徴とする請求項19または20に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項22】

請求項1～21のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を有することを特徴とする表示装置。

【請求項23】

請求項1～21のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を有することを特徴とする照明装置。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】有機エレクトロルミネッセンス素子材料、有機エレクトロルミネッセンス素子、表示装置及び照明装置

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子材料、有機エレクトロルミネッセンス素子、表示装置及び照明装置に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来、発光型の電子ディスプレイデバイスとして、エレクトロルミネッセンスディスプレイ（以下、ELDという）がある。ELDの構成要素としては、無機エレクトロルミネッセンス素子や有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子という）が挙げられる。無機エレクトロルミネッセンス素子は平面型光源として使用されてきたが、発光素子を駆動させるためには交流の高電圧が必要である。有機EL素子は、発光する化合物を含有する発光層を、陰極と陽極で挟んだ構成を有し、発光層に電子及び正孔を注入して、再結合させることにより励起子（エキシトン）を生成させ、このエキシトンが失活する際の光の放出（蛍光・燐光）を利用して発光する素子であり、数V～数十V程度の電圧で発光が可能であり、さらに、自己発光型であるために視野角に富み、視認性が高く、薄膜型の完全固体素子であるために省スペース、携帯性等の観点から注目されている。

## 【0003】

しかしながら、今後の実用化に向けた有機EL素子においては、さらに低消費電力で効率よく高輝度に発光する有機EL素子の開発が望まれている。

## 【0004】

特許第3093796号明細書では、スチルベン誘導体、ジスチリルアリーレン誘導体又はトリススチリルアリーレン誘導体に、微量の蛍光体をドーブし、発光輝度の向上、素子の長寿命化を達成している。

## 【0005】

また、8-ヒドロキシキノリンアルミニウム錯体をホスト化合物として、これに微量の蛍光体をドーブした有機発光層を有する素子（例えば、特開昭63-264692号公報）、8-ヒドロキシキノリンアルミニウム錯体をホスト化合物として、これにキナクリドン系色素をドーブした有機発光層を有する素子（例えば、特開平3-255190号公報）等が知られている。

## 【0006】

以上のように、励起一重項からの発光を用いる場合、一重項励起子と三重項励起子の生成比が1:3であるため発光性励起種の生成確率が25%であり、光の取り出し効率が約20%であるため、外部取り出し量子効率( $\eta_{ext}$ )の限界は5%とされている。

## 【0007】

ところが、プリンストン大より励起三重項からの燐光発光を用いる有機EL素子の報告(M. A. Baldo et al., nature、395巻、151-154ページ(1998年))がされて以来、室温で燐光を示す材料の研究が活発になってきている。

## 【0008】

例えばM. A. Baldo et al., nature、403巻、17号、750-753ページ(2000年)、又米国特許第6,097,147号明細書などにも開示されている。

## 【0009】

励起三重項を使用すると、内部量子効率の上限が100%となるため、励起一重項の場合に比べて原理的に発光効率が4倍となり、冷陰極管とほぼ同等の性能が得られる可能性があることから照明用途としても注目されている。

## 【0010】

例えば、S. Lamansky et al., J. Am. Chem. Soc., 12

3巻、4304ページ(2001年)等においては、多くの化合物がイリジウム錯体系など重金属錯体を中心に合成検討されている。

【0011】

又、前述のM. A. Baldo et al., nature、403巻、17号、750-753ページ(2000年)においては、ドーパントとして、トリス(2-フェニルピリジン)イリジウムを用いた検討がされている。

【0012】

その他、M. E. Thompsonらは、The 10th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence (EL'00、浜松)において、ドーパントとしてL2 Ir(acac)例えば(ppy)2Ir(acac)を、又、Moon-Jae Yoon, Og, Tetsuo Tsutsui等は、やはり、The 10th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence (EL'00、浜松)において、ドーパントとして、トリス(2-(p-トリル)ピリジン)イリジウム(Ir(ppy)3)、トリス(ベンゾ[h]キノリン)イリジウム(Ir(bzq)3)等を用いた検討をおこなっている(なおこれらの金属錯体は一般にオルトメタル化イリジウム錯体と呼ばれている。)

【0013】

又、前記、S. Lamansky et al., J. Am. Chem. Soc., 123巻、4304ページ(2001年)等においても、各種イリジウム錯体を用いて素子化する試みがされている。

【0014】

又、高い発光効率を得るために、The 10th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence (EL'00、浜松)では、Ikaiらはホール輸送性の化合物を燐光性化合物のホストとして用いている。また、M. E. Thompsonらは、各種電子輸送性材料を燐光性化合物のホストとして、これらに新規なイリジウム錯体をドーピングして用いている。

【0015】

中心金属をイリジウムの代わりに白金としたオルトメタル化錯体も注目されている。この種の錯体に関しては、配位子に特徴を持たせた例が多数知られている(例えば、特許文献1~5及び非特許文献1参照。)

【0016】

何れの場合も発光素子とした場合の発光輝度や発光効率は、その発光する光が燐光に由来することから、従来の素子に比べ大幅に改良されるものであるが、素子の発光寿命については従来の素子よりも低いという問題点があった。

【0017】

一方、白金錯体の平面性を利用して、モノマー発光とエキシマー発光を共存させ白色を実現している報告がある(非特許文献2)。

【0018】

しかしながら、エキシマー発光は寿命が長いものではないため、従来の複数の発光ドーパントを混合して白色を実現している有機EL素子に比べ寿命特性が低下し、且つ、発光効率も実用可レベルではないという問題点があった。

【特許文献1】特開2002-332291号公報

【特許文献2】特開2002-332292号公報

【特許文献3】特開2002-338588号公報

【特許文献4】特開2002-226495号公報

【特許文献5】特開2002-234894号公報

【非特許文献1】Inorganic Chemistry, 第41巻、第12号、

3055~3066 ページ (2002 年)

【非特許文献 2】Advanced Materials., 第 14 巻、1032 ページ (2002 年)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0019】

本発明は係る課題に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、立体障害により自由回転できない、アリール基または芳香族複素環基を少なくとも一つ有する配位子を持つ白金錯体である有機 EL 素子材料と該素子材料を用いて、高い発光効率を示し、且つ、発光寿命の長い有機 EL 素子、照明装置及び表示装置を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0020】

本発明の上記目的は下記の構成 1~23 により達成された。

【0021】

(請求項 1)

自由回転できないアリール基または自由回転できない芳香族複素環基を少なくとも一つ有する配位子と白金イオンとで形成される白金錯体を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

【0022】

(請求項 2)

前記白金錯体がオルトメタル化錯体であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

【0023】

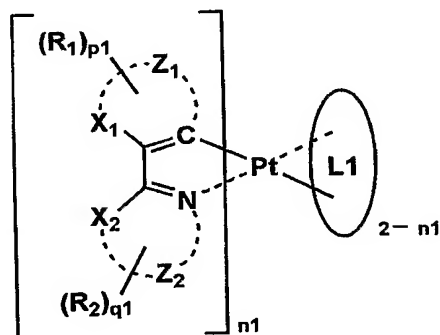
(請求項 3)

前記オルトメタル化錯体が、下記一般式 (1) または該一般式 (1) の互変異性体で表される白金錯体であることを特徴とする請求項 2 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

【0024】

【化 1】

一般式(1)



【0025】

〔式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は、各々水素原子または置換基を表す。但し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>の少なくとも一つは該置換基である。X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>は、各々炭素原子、窒素原子、酸素原子、または、硫黄原子を表し、Z<sub>1</sub>、Z<sub>2</sub>は、各々芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成するのに必要な原子群を表す。n<sub>1</sub>は、1または2の整数を表し、n<sub>1</sub>が1の時、L<sub>1</sub>は二座配位子を表す。p<sub>1</sub>、q<sub>1</sub>は、各々0~4の整数を表す。〕

(請求項 4)

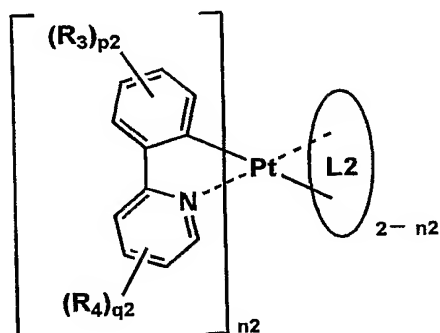


前記オルトメタル化錯体が、下記一般式(2)または該一般式(2)の互変異性体で表される白金錯体であることを特徴とする請求項2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

【0026】

【化2】

## 一般式(2)



【0027】

〔式中、 $R_3$ 、 $R_4$ は、各々水素原子または置換基を表す。但し、 $R_3$ 、 $R_4$ の少なくとも一つは該置換基である。 $n_2$ は、1または2の整数であり、 $n_2$ が1の時、 $L_2$ は二座配位子を表す。 $p_2$ 、 $q_2$ は、各々0～4の整数を表す。〕

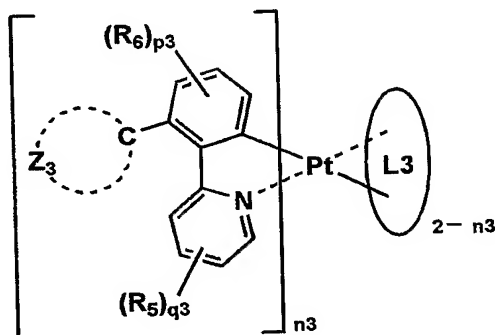
(請求項5)

前記オルトメタル化錯体が、下記一般式(3)または該一般式(3)の互変異性体で表される白金錯体であることを特徴とする請求項2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

【0028】

【化3】

## 一般式(3)



【0029】

〔式中、 $R_5$ 、 $R_6$ は、各々水素原子または置換基を表す。 $Z_3$ は芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成するのに必要な原子群を表す。 $n_3$ は、1または2の整数であり、 $n_3$ が1の時、 $L_3$ は、二座配位子を表す。 $p_3$ は0～3の整数、 $q_3$ は0～4の整数を表す。〕

(請求項6)

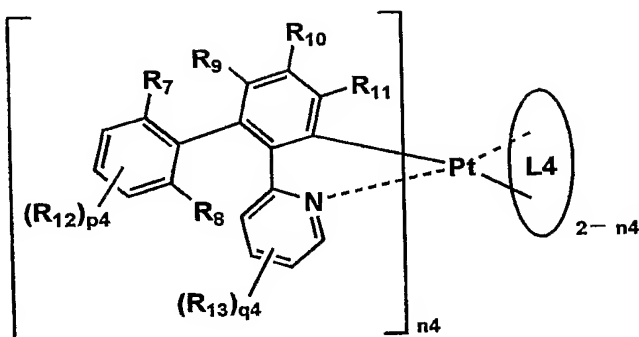
前記オルトメタル化錯体が、下記一般式(4)または該一般式(4)の互変異性体で表さ

れる白金錯体であることを特徴とする請求項 2 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

【0030】

【化 4】

一般式(4)



【0031】

〔式中、 $R_7$ 、 $R_8$ は、各々水素原子または置換基を表す。 $R_9 \sim R_{13}$ は、各々水素原子または置換基を表す。 $n_4$ は、1または2の整数であり、 $n_4$ が1の時、 $L_4$ は二座配位子を表す。 $p_4$ は0～3の整数、 $q_4$ は0～4の整数を表す。〕

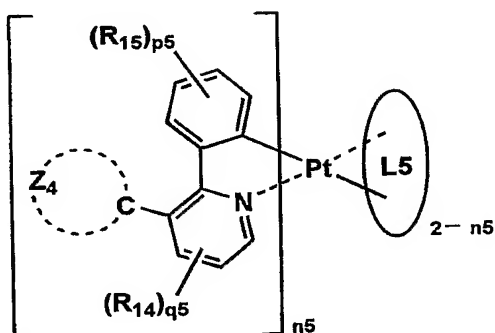
(請求項 7)

前記オルトメタル化錯体が、下記一般式 (5) または該一般式 (5) の互変異性体で表される白金錯体であることを特徴とする請求項 2 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

【0032】

【化 5】

一般式(5)



【0033】

〔式中、 $R_{14}$ 、 $R_{15}$ は、各々水素原子または置換基を表す。 $Z_4$ は芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成するのに必要な原子群を表す。 $n_5$ は、1または2の整数であり、 $n_5$ が1の時、 $L_5$ は二座配位子を表す。 $p_5$ は0～4の整数、 $q_5$ は0～3の整数を表す。〕

(請求項 8)

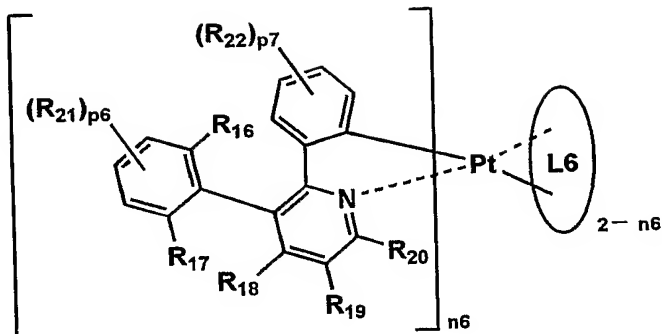
前記オルトメタル化錯体が、下記一般式 (6) または該一般式 (6) の互変異性体で表される白金錯体であることを特徴とする請求項 2 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

子材料。

【0034】

【化6】

# 一般式(6)



【0035】

〔式中、R16、R17は、各々水素原子または置換基を表す。R18～R22は、各々水素原子または置換基を表す。n6は、1または2の整数であり、n6が1の時、L6は二座配位子を表す。p6は0～3の整数、p7は0～4の整数を表す。〕

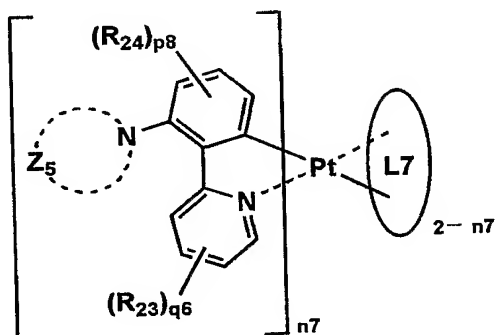
(請求項9)

前記オルトメタル化錯体が、下記一般式(7)または該一般式(7)の互変異性体で表される白金錯体であることを特徴とする請求項2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

【0036】

【化7】

# 一般式(7)



【0037】

〔式中、R23、R24は、各々水素原子または置換基を表す。Z5は、窒素原子とともに、芳香族複素環を形成するのに必要な原子群を表す。n7は、1または2の整数であり、n7が1の時、L7は二座配位子を表す。p8は0～3の整数、q6は0～4の整数を表す。〕

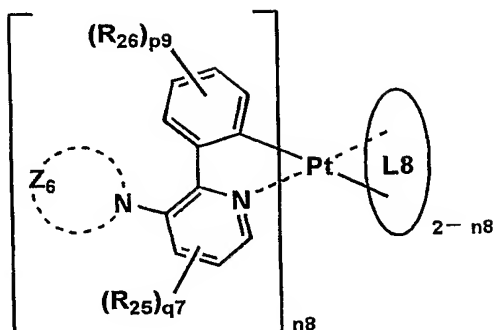
(請求項10)

前記オルトメタル化錯体が、下記一般式(8)または該一般式(8)の互変異性体で表される白金錯体であることを特徴とする請求項2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

【0038】

【化8】

## 一般式(8)



【0039】

〔式中、 $R_{25}$ 、 $R_{26}$ は、各々水素原子または置換基を表す。 $Z_6$ は、窒素原子ともに、芳香族複素環を形成するのに必要な原子群を表す。 $n_8$ は、1または2の整数であり、 $n_8$ が1の時、 $L_8$ は二座配位子を表す。 $p_9$ は0～3の整数、 $q_7$ は0～4の整数を表す。〕

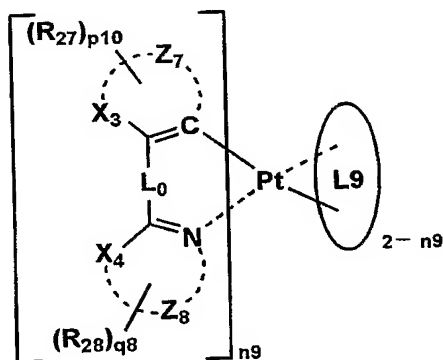
(請求項11)

前記オルトメタル化錯体が、下記一般式(9)または該一般式(9)の互変異性体で表される白金錯体であることを特徴とする請求項2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

【0040】

【化9】

## 一般式(9)



【0041】

〔式中、 $R_{27}$ 、 $R_{28}$ は、各々水素原子または置換基を表す。 $R_{27}$ 、 $R_{28}$ の少なくとも一つは該置換基である。 $L_0$ は二価の連結基を表す。 $X_3$ 、 $X_4$ は、各々炭素原子、窒素原子、酸素原子または硫黄原子を表し、 $Z_7$ 、 $Z_8$ は、各々芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成するのに必要な原子群を表す。 $n_9$ は、1または2の整数であり、 $n_9$ が1の時、 $L_9$ は二座配位子を表す。 $p_{10}$ 、 $q_8$ は、各々0～4の整数を表す。〕

(請求項12)

前記白金錯体の、自由回転できないアリール基が置換基Aを有するアリール基であり、自由回転できない芳香族複素環基が、置換基Bを有する芳香族複素環基であることを特徴と

する請求項 1～11 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

【0042】

(請求項 13)

前記置換基 A または前記置換基 B が、電子供与性であることを特徴とする請求項 12 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

【0043】

(請求項 14)

請求項 1～13 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0044】

(請求項 15)

構成層として発光層を有し、該発光層が請求項 1～13 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0045】

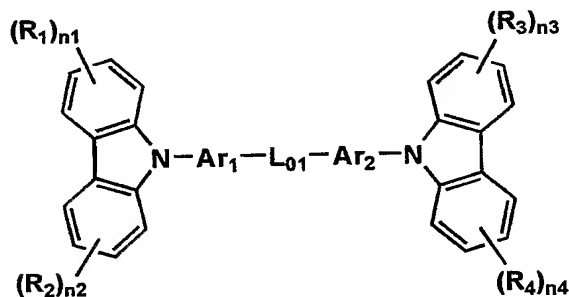
(請求項 16)

前記発光層が、下記一般式 (10) で表される化合物を含有することを特徴とする請求項 15 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0046】

【化 10】

一般式(10)



【0047】

[式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ は、各々水素原子または置換基を表す。 $n_1$ 、 $n_2$ 、 $n_3$ 、 $n_4$ は、各々 0～4 の整数を表し、 $Ar_1$ 、 $Ar_2$ は、アリーレン基または 2 価の芳香族複素環基を表す。 $L_{01}$ は 2 価の連結基を表す。]

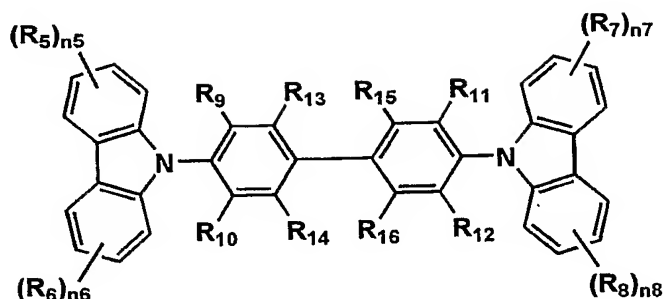
(請求項 17)

前記発光層が、下記一般式 (11) で表される化合物を含有することを特徴とする請求項 15 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0048】

【化 11】

一般式(11)



【0049】

〔式中、 $R_5 \sim R_{16}$ は、各々水素原子または置換基を表す。但し、 $R_{13} \sim R_{16}$ の少なくとも一つは置換基を表す。 $n_5 \sim n_8$ は、各々0～4の整数を表す。〕

(請求項18)

前記発光層が、カルボリン誘導体または該カルボリン誘導体のカルボリン環を構成する炭化水素環の炭素原子の少なくとも一つが窒素原子で置換されている環構造を有する誘導体を含むことを特徴とする請求項15～17のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0050】

(請求項19)

構成層として正孔阻止層を有し、該正孔阻止層がカルボリン誘導体または該カルボリン誘導体のカルボリン環を構成する炭化水素環の炭素原子の少なくとも一つが窒素原子で置換されている環構造を有する誘導体を含むことを特徴とする請求項15～18のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0051】

(請求項20)

構成層として正孔阻止層を有し、該正孔阻止層がボロン誘導体を含むことを特徴とする請求項15～19のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0052】

(請求項21)

構成層として正孔阻止層を有し、該正孔阻止層が請求項1～13のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含むことを特徴とする請求項19または20に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0053】

(請求項22)

請求項1～21のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を有することを特徴とする表示装置。

【0054】

(請求項23)

請求項1～21のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を有することを特徴とする照明装置。

【発明の効果】

【0055】

本発明により、立体障害により、各々自由回転できないアリール基または芳香族複素環基を少なくとも一つ有する配位子を持つ白金錯体である有機EL素子材料と該素子材料を用いて、高い発光効率を示し、且つ、発光寿命の長い有機EL素子、照明装置及び表示装

置を提供することが出来た。

【発明を実施するための最良の形態】

【0056】

本発明の有機EL素子用材料において、請求項1～13のいずれか1項に記載の構成をとることにより、立体障害により、各々自由回転できないアリール基または芳香族複素環基を少なくとも一つ有する配位子を持つ特定構造を有する白金錯体を得ることが出来る。

【0057】

更に、請求項14～21のいずれか1項に記載の構成を有する有機EL素子は、従来の白金錯体の特徴である高い発光効率を示しながら、大幅に発光寿命が向上することがわかった。また、本発明の有機EL素子を用いて、請求項22に記載の表示装置、請求項23に記載の照明装置を得ることが出来る。

【0058】

以下、本発明に係る各構成要素の詳細について、順次説明する。

【0059】

本発明者等は、上記問題点に鑑み鋭意検討を行った結果、自由回転できないアリール基または自由回転できない芳香族複素環基を少なくとも一つ有する配位子と白金イオンとで形成される白金錯体を含む有機EL素子を用いることにより、従来の白金錯体を含む有機EL素子材料を用いて作製された有機EL素子の問題点であった短い発光寿命が大幅に改善されることを見出した。

【0060】

前記白金錯体の中でも、好ましく用いられるのはオルトメタル化錯体であり、特に好ましく用いられるのは、前記一般式(1)～前記一般式(9)で各々表されるオルトメタル化錯体である。

【0061】

また、前記白金錯体の素子中の含有層としては、発光層及び／または正孔阻止層が好ましく、また、発光層に含有される場合は、前記発光層中の発光ドーパントとして用いられることにより、本発明に記載の効果である、有機EL素子の発光寿命の長寿命化を達成することが出来た。

【0062】

本発明の有機EL素子材料として、前記白金錯体を用いたことにより、素子の長寿命化が達成された理由は、現在、解析中であるが、本発明者等は、白金錯体が本来的に有する平面性が、上記の自由回転できないアリール基または自由回転できない芳香族複素環基を少なくとも一つ有する配位子の立体障害により、前記平面性が阻害される結果、エキシマの形成が抑えられることによると推定している。

【0063】

《白金錯体》

本発明の有機EL素子材料に係る白金錯体について説明する。

【0064】

本発明に係る白金錯体は、自由回転できないアリール基または自由回転できない芳香族複素環基を少なくとも一つ有する配位子と白金イオンとで形成される。

【0065】

《自由回転できないアリール基、自由回転できない芳香族複素環基》

本発明において、「自由回転できないアリール基、自由回転出来ない芳香族複素環基」とは、立体障害により結合の自由回転ができない置換基を表す。

【0066】

但し、自由回転できないという状態としては、前記アリール基、前記芳香族複素環基が周囲に配置されている他の置換基等とが近接していることにより、物理的に自由回転不可能な場合は当然であるが、アリール基の結合軸、または芳香族複素環基の結合軸を通して結合生成している置換基との配座エネルギーに由来する結合回転障壁が存在する場合も、自由回転できないアリール基、自由回転できない芳香族複素環基として定義出来る。

## 【0067】

ここで、結合回転障壁を生成させる、配座エネルギーとしては、 $10^5 \text{ kJ/mol}$ 以上であることが好ましい。

## 【0068】

また、本発明では、各々物理的に自由回転不可能な状態である、アリール基、芳香族複素環基であることが好ましい。

## 【0069】

自由回転出来ないアリール基として用いることの可能なアリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基等が挙げられる。

## 【0070】

自由回転出来ない芳香族複素環基として用いることの可能な芳香族複素環基としては、例えば、フリル基、チエニル基、ピリジル基、ピリダジニル基、ピリミジニル基、ピラジニル基、トリアジニル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、チアゾリル基、キナゾリニル基、フトラジニル基等が挙げられる。

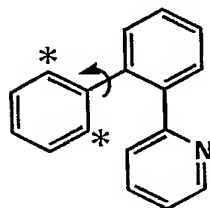
## 【0071】

以下、例示化合物 (A)、(B)、(C) を例にとって、フェニル基が自由回転出来る場合、フェニル基が自由回転出来ない場合について具体的に説明する。

## 【0072】

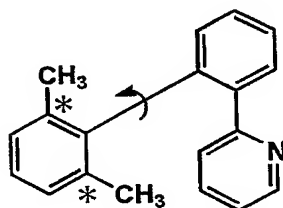
## 【化12】

例示化合物(A)



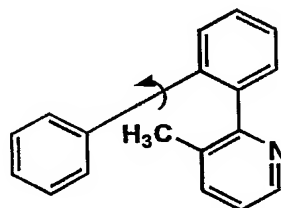
(A)

例示化合物(B)



(B)

例示化合物(C)



(C)

## 【0073】

例示化合物 (A)、(B) においては、2-フェニルピリジンのフェニル基の置換基として、無置換の2'-フェニル基と、結合軸の両脇の炭素原子に各々メチル基が置換した2'-フェニル基を示す。

## 【0074】

例示化合物 (A) においては、2'-フェニル基は自由回転できるのに対して、例示化合物 (B) においては2つのメチル基の存在により、自由回転が阻害される。

## 【0075】

本発明における、「自由回転できないアリール基、自由回転出来ない芳香族複素環基」は、各々置換アリール基、置換芳香族複素環基であることが好ましい。

## 【0076】

但し、無置換の2'-フェニル基であっても、例示化合物 (C) のように、ピリジンの3位に存在するメチル基により、2'-フェニル基の自由回転は阻害されるので、本発明に係る、自由回転できないアリール基の一例として挙げることが出来る。

## 【0077】

更に、該置換基（下記の例で言えば、例示化合物 (A) は無置換のフェニル基、例示化合物 (B) はメチル基が2つ置換したフェニル基）は、母核（下記の例で言えば、2-フ



フェニルピリジン) に最も近い位置 (下記の※部位) に導入された置換基のファンデルワールス (VDW) 体積の総和が  $50 \text{ \AA}^3$  以上である場合が、最も好ましい。

#### 【0078】

置換基のファンデルワールス (VDW) 体積とは、アクセルリス社製分子シミュレーションソフト Cerius 2 を用いて求められるパラメーターを用いるが、ベンゼン環に置換基を導入し、Dreiding Force Field を用いて、MM 計算で分子構造を最適化して、Connolly Surface を用いて求めた Volume 値と定義する。具体的な値は、下記の表のようになっている。

#### 【0079】

置換基	$\text{\AA}^3$
メチル基	25.4
エチル基	42.6
イソプロピル基	59.5
tert-ブチル基	76.2
フェニル基	74.9
メトキシ基	34.0
アミノ基	22.2
ヒドロキシ基	16.7
塩素原子	22.4
臭素原子	26.5
フッ素原子	13.3
トリフルオロメチル基	42.5

(各々自由回転できない、アリール基の置換基 A、芳香族複素環上の置換基 B)

本発明に係る、自由回転できないアリール基、自由回転出来ない芳香族複素環基は、上記のように白金イオンの配位子の立体配置に基づき、前記アリール基、前記芳香族複素環基が、各々自由回転できない立体配置をとることができるならば、未置換でも置換基を有していてもよいが、置換基を有する場合、前記置換基 A、前記置換基 B は、各々、電子供与性であることが好ましい。

#### 【0080】

本発明において、『電子供与性を有する』とは、下記に記載のハメットの  $\sigma_p$  値が負の値を示すことであり、そのような置換基は、水素原子と比べて、結合原子側に電子を与えやすい特性を有する。

#### 【0081】

電子供与性を示す置換基の具体例としては、ヒドロキシ基、メトキシ基、アセチルオキシ基、アミノ基、ジメチルアミノ基、アセチルアミノ基、アルキル基 (例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、tert-ブチル基等)、アリール基 (例えば、フェニル基等) が挙げられる。また、ハメットの  $\sigma_p$  値については、例えば、下記文献等が参照出来る。

#### 【0082】

##### 《ハメットの $\sigma_p$ 値》

本発明に係るハメットの  $\sigma_p$  値とは、ハメットの置換基定数  $\sigma_p$  を指す。ハメットの  $\sigma_p$  の値は、Hammett 等によって安息香酸エチルの加水分解に及ぼす置換基の電子的効果から求められた置換基定数であり、『薬物の構造活性相関』(南江堂: 1979 年)、『Substituent Constants for Correlation Analysis in chemistry and biology』(C. Hansch and A. Leo, John Wiley & Sons, New York, 1979 年) 等に記載の基を引用することが出来る。

#### 【0083】

##### 《オルトメタル化錯体》

本発明に係るオルトメタル化錯体について説明する。

## 【0084】

本発明に係る白金錯体としては、オルトメタル化錯体が好ましく用いられるが、更に好ましくは、前記一般式(1)～(9)のいずれかに記載の白金錯体が挙げられる。

## 【0085】

本発明に係るオルトメタル化錯体とは、例えば「有機金属化学—基礎と応用—」p150, 232 裳華房社山本明夫著1982年発行、「Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds」p71-p77, p135-p146 Springer-Verlag社 H. Yersin著1987年発行等に記載されている化合物群の総称である。本発明では、アリール基、または、芳香族複素環基のオルト位のC-H結合、または、N-H結合等の結合解裂を伴い形成される金属錯体である。金属錯体の中心金属としては、白金が用いられる。

## 【0086】

前記一般式(1)～(9)のいずれかに記載の白金錯体は、配位子の任意の位置に、自由回転できないアリール基または自由回転出来ない芳香族複素環基を有することが特徴である。そのような物理化学的特性を有する白金錯体を含む有機EL素子材料を用いて作製された、本発明の有機EL素子は、従来とは異なり、高発光輝度を示し、且つ、発光寿命の長寿命化を併せて達成することが出来る。

## 【0087】

《一般式(1)で表される白金錯体》

本発明に係る、一般式(1)で表される白金錯体について説明する。本発明では、前記一般式(1)の互変異生体で表されるものも含むものとする。

## 【0088】

一般式(1)において、 $R_1$ 、 $R_2$ で、各々表される置換基としては、例えば、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、ヒドロキシエチル基、メトキシメチル基、トリフルオロメチル基、 $t$ -ブチル基等)、シクロアルキル基(例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等)、アラルキル基(例えば、ベンジル基、2-フェネチル基等)、アリール基(例えば、フェニル基、 $p$ -クロロフェニル基、メシチル基、トリル基、キシリル基、ピフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基等)、芳香族複素環基(例えば、フリル基、チエニル基、ピリジル基、ピリダジニル基、ピリミジニル基、ピラジニル基、トリアジニル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、チアゾリル基、キナゾリニル基、カルバゾリル基、フタラジニル基等)、アルコキシル基(例えば、エトキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基等)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等)、シアノ基、水酸基、アルケニル基(例えば、ビニル基等)、スチリル基、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子、フッ素原子等)等が挙げられる。これらの基は、更に置換されていてもよい。

## 【0089】

一般式(1)において、 $Z_1$ が形成する芳香族炭化水素環または芳香族複素環としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、フラン環、チオフェン環、ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環等が挙げられる。中でも好ましいのは、ベンゼン環である。

## 【0090】

一般式(1)において、 $Z_2$ が形成する芳香族炭化水素環または芳香族複素環としては、例えば、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、キナゾリン環、フタラジン環等が挙げられる。中でも好ましいのは、ピリジン環である。

## 【0091】

一般式(1)において、 $n_1$ は、1または2の整数であり、 $n_1$ が1の時、 $L_1$ は二座配位子を表す。 $L_1$ で表される2座の配位子としては、オキシカルボン酸、オキシアルデ

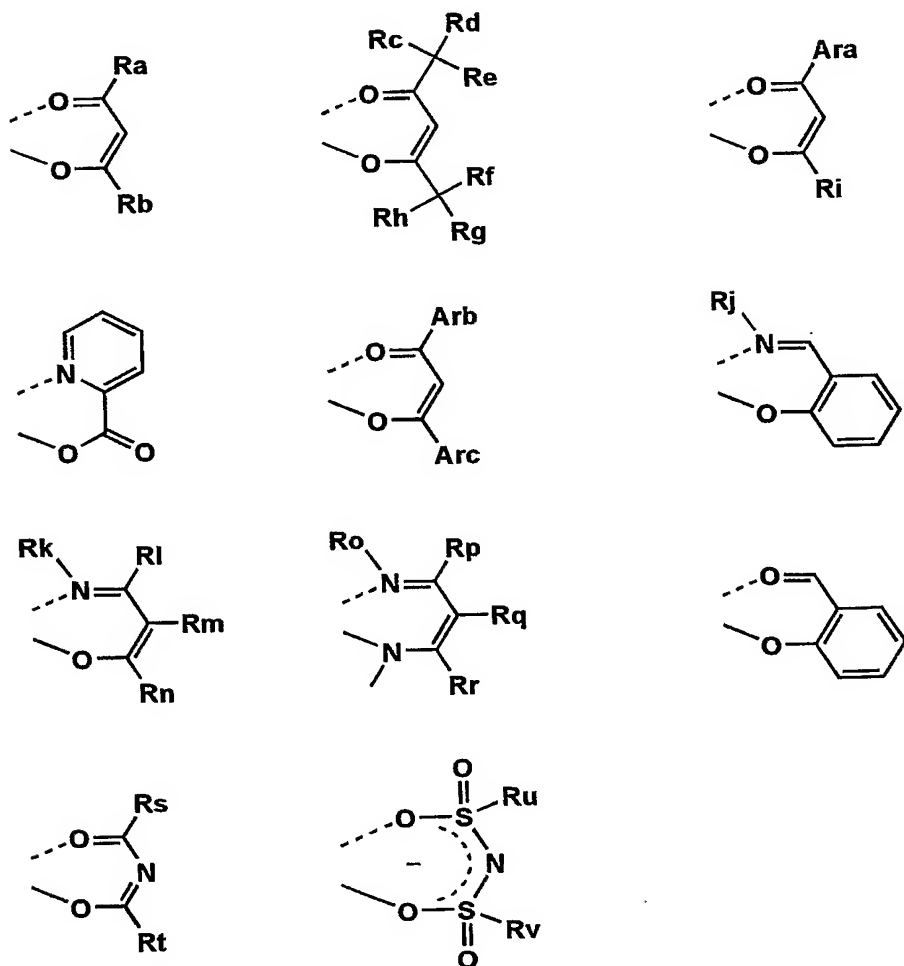
ヒド及びその誘導体（例えば、サリチルアルデヒド、オキシアセトフェノナト等）、ジ  
 オキシ化合物（例えば、ビフェノラト等）、ジケトン類（例えば、アセチルアセトナト、  
 ジベンゾイルメタナト、ジエチルマロナト、エチルアセトアセタト等）、オキシキノ  
 ン類（例えば、ピロメコナト、オキシナフトキノナト、オキシアントラキノナト等）、トロポ  
 ン類（例えば、トロポナト、ヒノキチオラト等）、N-オキシド化合物、アミノカルボ  
 ン酸及び類似化合物（例えば、グリシナト、アラニナト、アントラニラト、ピコリナト等  
 ）、ヒドロキシルアミン類（例えば、アミノフェノラト、エタノールアミナト、メルカプ  
 トエチルアミナト等）、オキシシム類（例えば、8-オキシキノリナト等）、アルジミン類  
 （例えば、サリチルアルジミナト等）、オキシオキシシム類（例えば、ベンゾインオキシマ  
 ト、サリチルアルドキシマト等）、オキシアゾ化合物（例えば、オキシアゾベンゾナト、  
 フェニルアゾナフトラト等）、ニトロソナフトール類（例えば、 $\beta$ -ニトロソ- $\alpha$ -ナフ  
 トラト等）、トリアゼン類（例えば、ジアゾアミノベンゼナト等）、ビウレット類（例え  
 ば、ビウレタト、ポリペプチド基等）、ホルマゼン類及びジチゾン類（例えば、ジフェニ  
 ルカルバゾナト、ジフェニルチオカルバゾナト等）、ピグアニド類（例えば、ピグアニダ  
 ト等）、グリオキシシム類（例えば、ジメチルグリオキシシマト等）等が挙げられる。

## 【0092】

以下に、本発明に好ましく用いられる、二座配位子の一般式及び具体例を挙げるが、本  
 発明はこれらに限定されない。

## 【0093】

## 【化13】



## 【0094】

上記の二座配位子の一般式において、 $R_a \sim R_v$ は、各々アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、ヒドロキシエチル基、メトキシメチル基、トリフルオロメチル基、 $t$ -ブチル基等）またはハロゲン化アルキル基（例えば、前記アルキル基の水素原子の少なくとも一つがフッ素原子、塩素原子、臭素原子または沃素原子等により置換されたものが挙げられる。）を表す。

#### 【0095】

上記の二座配位子の一般式において、 $Ara \sim Arc$ は、アリール基（例えば、フェニル基、 $p$ -クロロフェニル基、メシチル基、トリル基、キシリル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基等）または芳香族複素環基（例えば、フリル基、チエニル基、ピリジル基、ピリダジニル基、ピリミジニル基、ピラジニル基、トリアジニル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、チアゾリル基、キナゾリニル基、カルバゾリル基、カルボリニル基、フタラジニル基等）を表す。

#### 【0096】

《一般式（2）で表される白金錯体》

本発明に係る一般式（2）で表される白金錯体について説明する。

#### 【0097】

一般式（2）において、 $R_3$ 、 $R_4$ で各々表される置換基は、前記一般式（1）において $R_1$ 、 $R_2$ で各々表される置換基と同義である。

#### 【0098】

一般式（2）において、 $L_2$ で表される二座配位子は、前記一般式（1）において、 $L_1$ で表される二座配位子と同義である。

#### 【0099】

《一般式（3）で表される白金錯体》

本発明に係る一般式（3）で表される白金錯体について説明する。

#### 【0100】

一般式（3）において、 $R_5$ 、 $R_6$ で各々表される置換基は、前記一般式（1）において $R_1$ 、 $R_2$ で各々表される置換基と同義である。

#### 【0101】

一般式（3）において、 $L_3$ で表される二座配位子は、前記一般式（1）において、 $L_1$ で表される二座配位子と同義である。

#### 【0102】

一般式（3）において、 $Z_3$ とC（炭素原子）とで形成される芳香族炭化水素環としては、ベンゼン環、ビフェニル環、ナフタレン環、アズレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ピレン環、クリセン環、ナフタセン環、トリフェニレン環、 $o$ -テルフェニル環、 $m$ -テルフェニル環、 $p$ -テルフェニル環、アセナフテン環、コロネン環、フルオレン環、フルオラントレン環、ナフタセン環、ペンタセン環、ペリレン環、ペンタフェン環、ピセン環、ピレン環、ピラントレン環、アンスラアントレン環等が挙げられる。更に、前記芳香族炭化水素環は、前記一般式（1）において $R_1$ 、 $R_2$ で各々表される置換基を有してもよい。

#### 【0103】

一般式（3）において、 $Z_3$ とC（炭素原子）とで形成される芳香族複素環としては、フラン環、チオフェン環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、ベンゾイミダゾール環、オキサジアゾール環、トリアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、チアゾール環、インドール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、キノキサリン環、キナゾリン環、フタラジン環、カルバゾール環、カルボリン環、カルボリン環を構成する炭化水素環の炭素原子が更に窒素原子で置換されている環等が挙げられる。更に、前記芳香族複素環は、前記一般式（1）において $R_1$ 、 $R_2$ で各々表される置換基を有してもよい。

#### 【0104】

《一般式（4）で表される白金錯体》

本発明に係る一般式(4)で表される白金錯体について説明する。

【0105】

一般式(4)において、 $R_7 \sim R_{13}$ で各々表される置換基は、前記一般式(1)において $R_1$ 、 $R_2$ で各々表される置換基と同義である。

【0106】

一般式(4)において、L4で表される二座配位子は、前記一般式(1)において、L1で表される二座配位子と同義である。

【0107】

《一般式(5)で表される白金錯体》

本発明に係る一般式(5)で表される白金錯体について説明する。

【0108】

一般式(5)において、 $R_{14}$ 、 $R_{15}$ で各々表される置換基は、前記一般式(1)において $R_1$ 、 $R_2$ で各々表される置換基と同義である。

【0109】

一般式(5)において、L5で表される二座配位子は、前記一般式(1)において、L1で表される二座配位子と同義である。

【0110】

一般式(5)において、 $Z_4$ とC(炭素原子)とで形成される芳香族炭化水素環は、一般式(3)において、 $Z_3$ とC(炭素原子)とで形成される芳香族炭化水素環と同義である。

【0111】

一般式(5)において、 $Z_4$ とC(炭素原子)とで形成される芳香族複素環は、一般式(3)において、 $Z_3$ とC(炭素原子)とで形成される芳香族複素環と同義である。

【0112】

《一般式(6)で表される白金錯体》

本発明に係る一般式(6)で表される白金錯体について説明する。

【0113】

一般式(6)において、 $R_{16} \sim R_{22}$ で各々表される置換基は、前記一般式(1)において $R_1$ 、 $R_2$ で各々表される置換基と同義である。

【0114】

一般式(6)において、L6で表される二座配位子は、前記一般式(1)において、L1で表される二座配位子と同義である。

【0115】

《一般式(7)で表される白金錯体》

本発明に係る一般式(7)で表される白金錯体について説明する。

【0116】

一般式(7)において、 $R_{23}$ 、 $R_{24}$ で各々表される置換基は、前記一般式(1)において $R_1$ 、 $R_2$ で各々表される置換基と同義である。

【0117】

一般式(7)において、L7で表される二座配位子は、前記一般式(1)において、L1で表される二座配位子と同義である。

【0118】

一般式(7)において、 $Z_5$ とN(窒素原子)とで形成される芳香族複素環としては、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、ベンゾイミダゾール環、オキサジアゾール環、トリアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、チアゾール環、インドール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、キノキサリン環、キナゾリン環、フタラジン環、カルバゾール環、カルボリン環、カルボリン環を構成する炭化水素環の炭素原子の少なくとも一つが更に窒素原子で置換されている環等が挙げられる。更に、前記芳香族複素環は、前記一般式(1)において $R_1$ 、 $R_2$ で各々表される置換基を有してもよい。

## 【0119】

《一般式(8)で表される白金錯体》

本発明に係る一般式(8)で表される白金錯体について説明する。

## 【0120】

一般式(8)において、 $R_{25}$ 、 $R_{26}$ で各々表される置換基は、前記一般式(1)において $R_1$ 、 $R_2$ で各々表される置換基と同義である。

## 【0121】

一般式(8)において、 $L_8$ で表される二座配位子は、前記一般式(1)において、 $L_1$ で表される二座配位子と同義である。

## 【0122】

一般式(8)において、 $Z_6$ とN(窒素原子)とで形成される芳香族複素環としては、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、ベンゾイミダゾール環、オキサジアゾール環、トリアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、チアゾール環、インドール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、キノキサリン環、キナゾリン環、フタラジン環、カルバゾール環、カルボリン環、カルボリン環を構成する炭化水素環の炭素原子の少なくとも一つが更に窒素原子で置換されている環等が挙げられる。更に、前記芳香族複素環は、前記一般式(1)において $R_1$ 、 $R_2$ で各々表される置換基を有してもよい。

## 【0123】

《一般式(9)で表される白金錯体》

本発明に係る一般式(9)で表される白金錯体について説明する。

## 【0124】

一般式(9)において、 $R_{27}$ 、 $R_{28}$ で各々表される置換基は、前記一般式(1)において $R_1$ 、 $R_2$ で各々表される置換基と同義である。

## 【0125】

一般式(9)において、 $L_9$ で表される二座配位子は、前記一般式(1)において、 $L_1$ で表される二座配位子と同義である。

## 【0126】

一般式(9)において、 $Z_7$ が形成する5員または6員の環は、前記一般式(1)において、 $Z_1$ が形成する5員または6員の環と同義である。

## 【0127】

一般式(9)において、 $Z_8$ が形成する5員または6員の環は、前記一般式(1)において、 $Z_2$ が形成する5員または6員の環と同義である。

## 【0128】

一般式(9)において、 $L_0$ で表される二価の連結基としては、アルキレン基(例えば、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、プロピレン基、エチルエチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、ウンデカメチレン基、ドデカメチレン基、シクロヘキシレン基(例えば、1, 6-シクロヘキサンジイル基等)、シクロペンチレン基(例えば、1, 5-シクロペンタンジイル基など)等)、アルケニレン基(例えば、ビニレン基、プロペニレン基等)、アルキニレン基(例えば、エチニレン基、3-ペンチニレン基等)、アリーレン基などの炭化水素基のほか、ヘテロ原子を含む基、例えば、-O-、-S-等のカルコゲン原子を含む2価の基、-N(R)-基、ここで、Rは、水素原子またはアルキル基を表し、該アルキル基は、前記一般式(1)において、 $R_1$ 、 $R_2$ で各々表される置換基に記載のアルキル基等が用いられる。

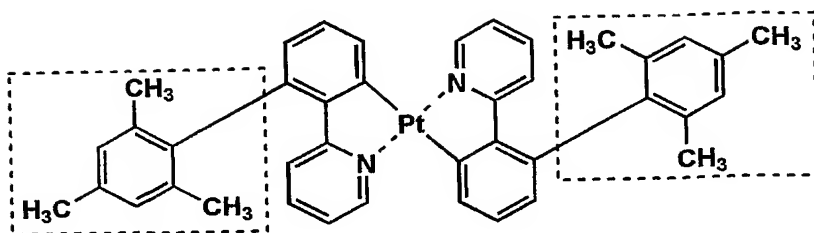
## 【0129】

以下に、本発明の有機EL素子材料として用いられる白金錯体化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。尚、以下に示す具体例において、自由回転できないアリアル基または自由回転できない芳香族複素環基の周囲を各々点線で表示した。

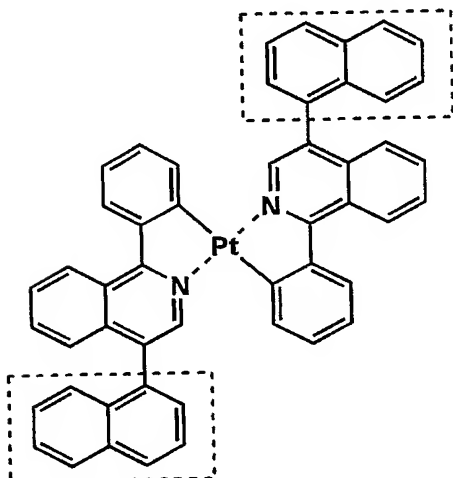
## 【0130】

【化14】

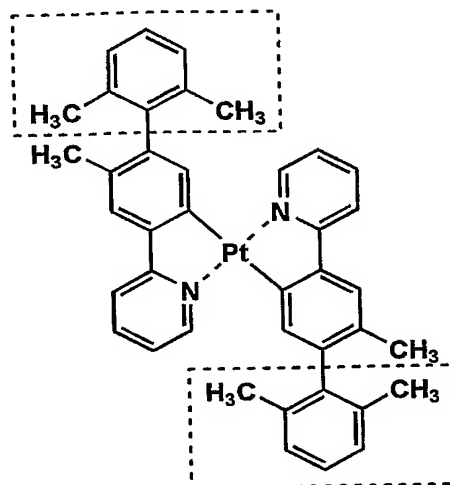
1



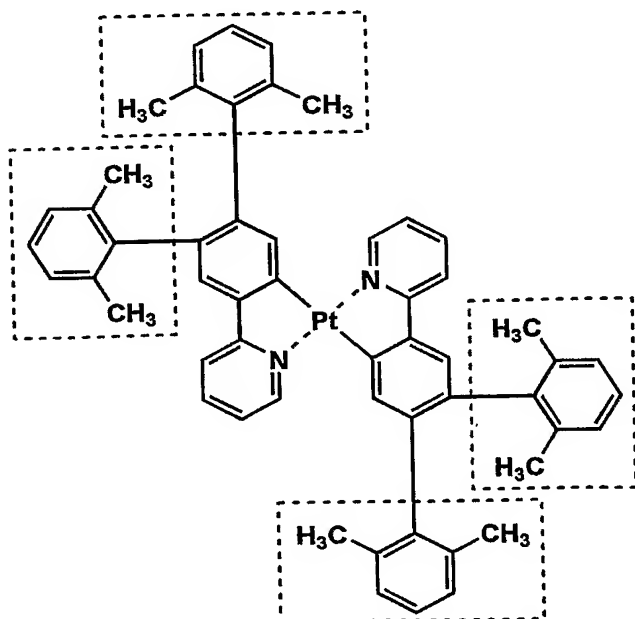
2



3



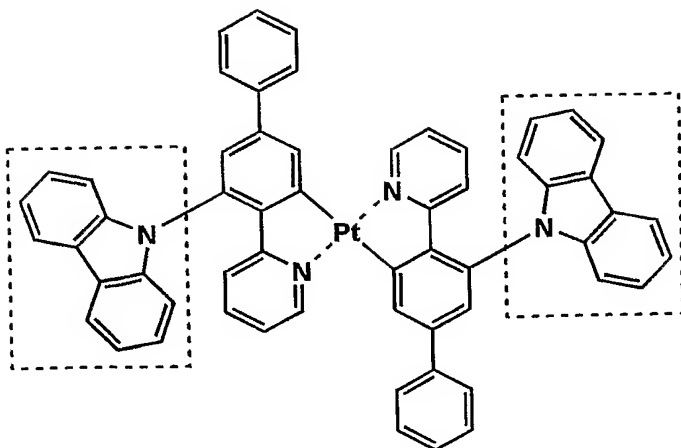
4



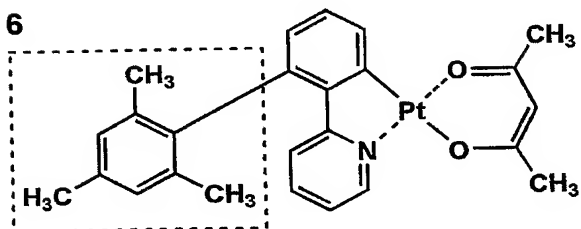
【0131】

【化 15】

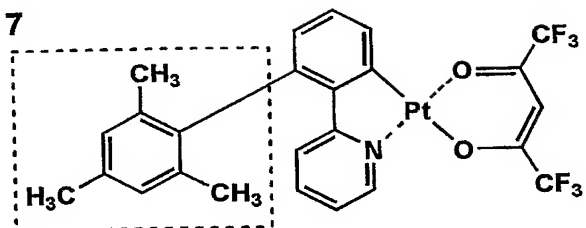
5



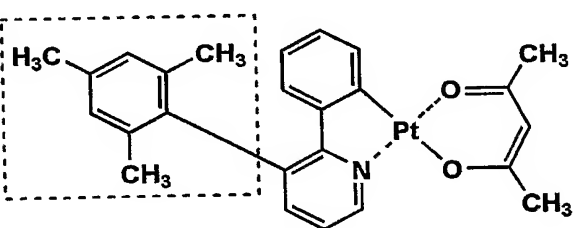
6



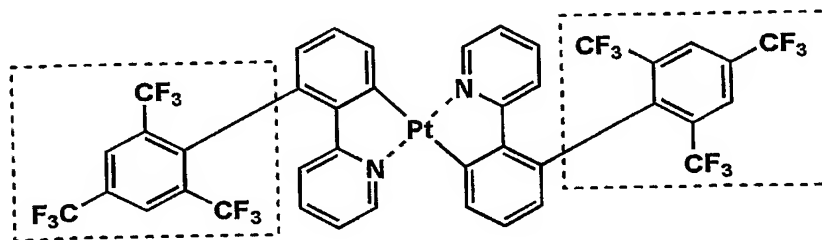
7



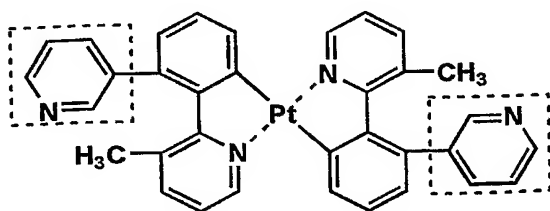
8



9



10

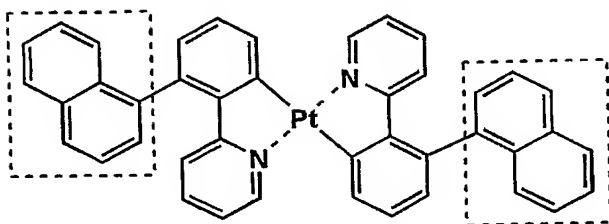


【0132】

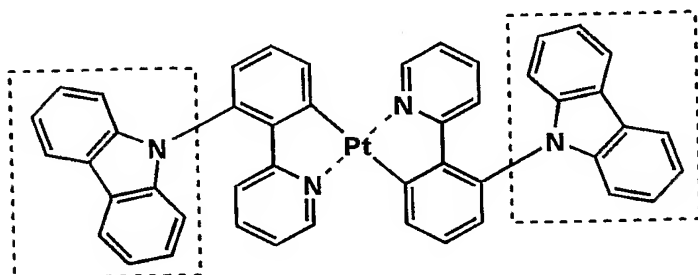


【化16】

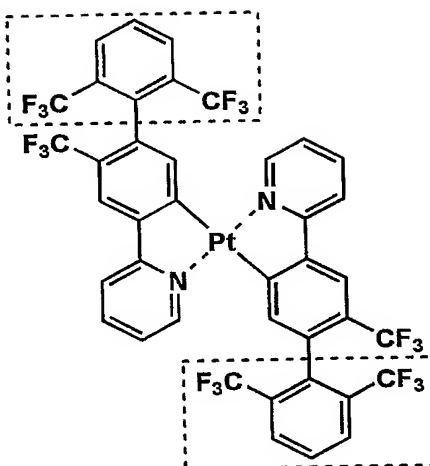
11



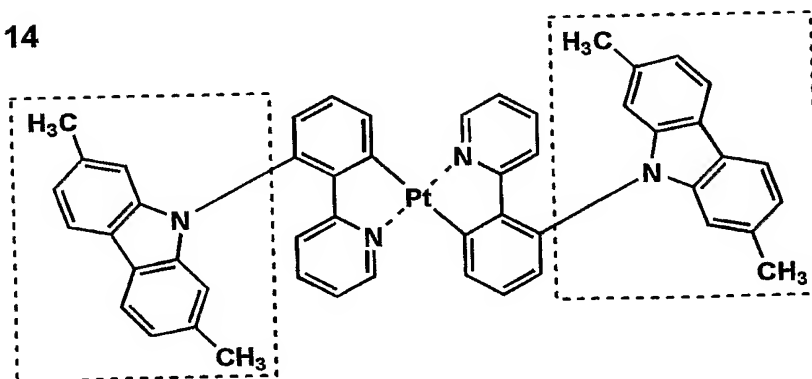
12



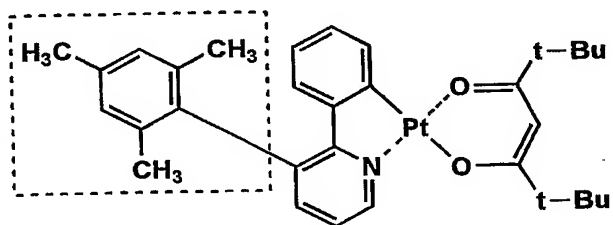
13



14



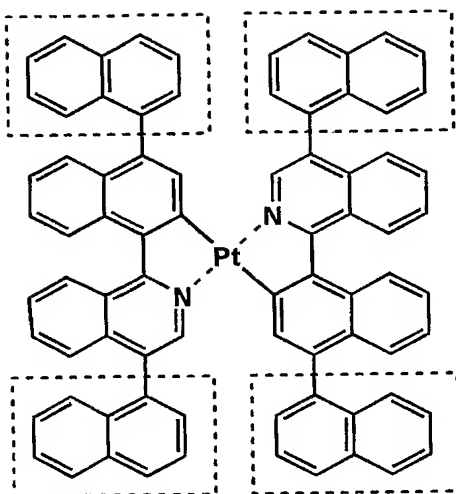
15



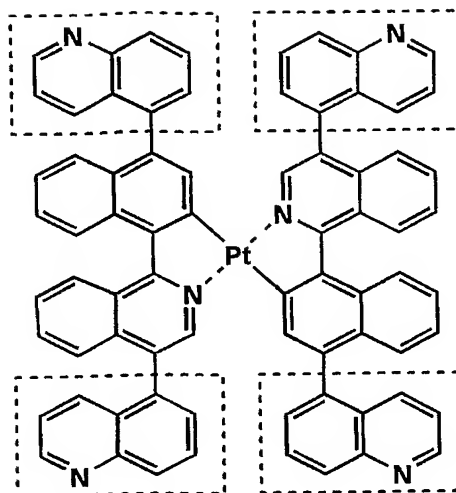
【0133】

【化 17】

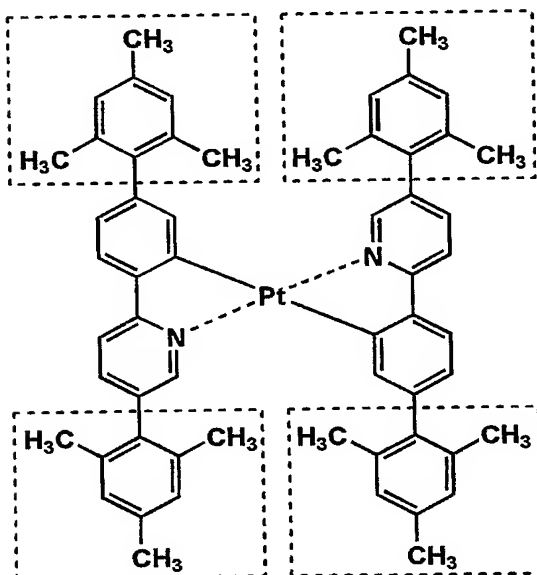
16



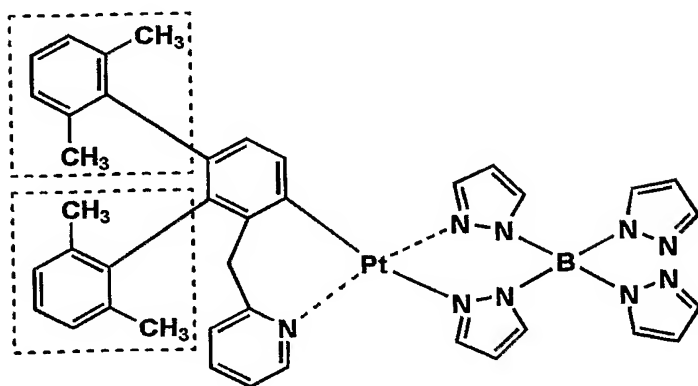
17



18



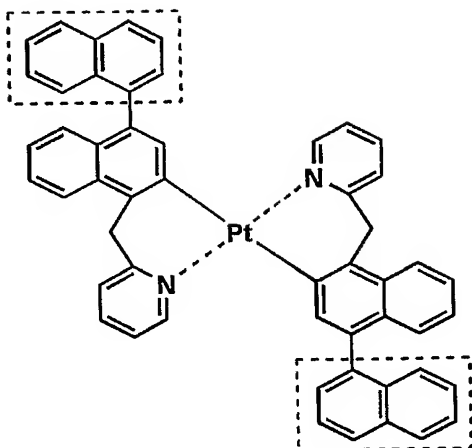
19



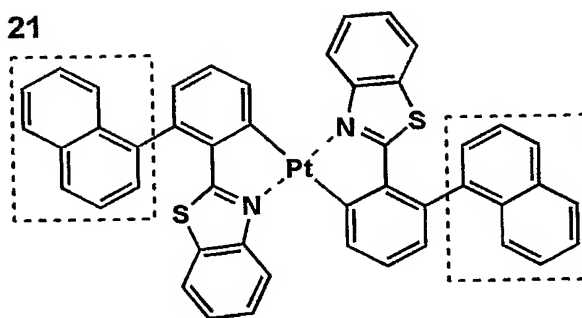
【0134】

【化 18】

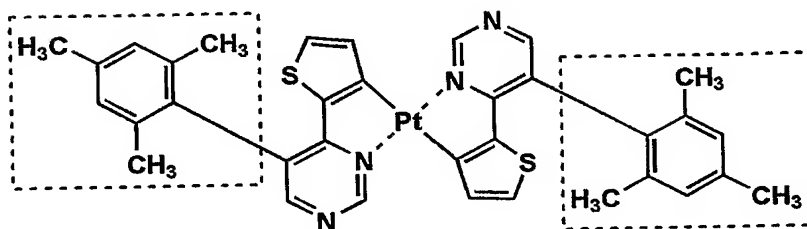
20



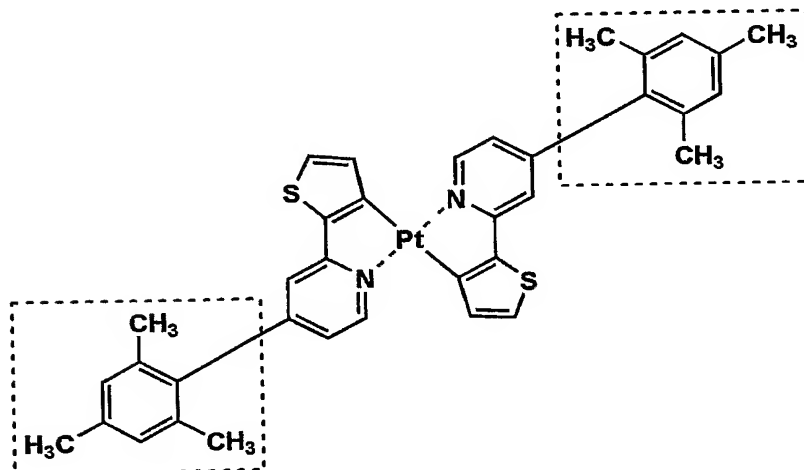
21



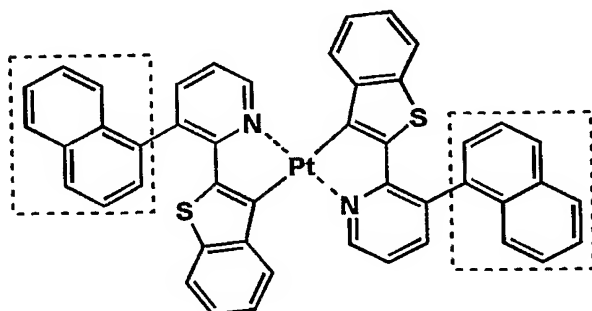
22



23



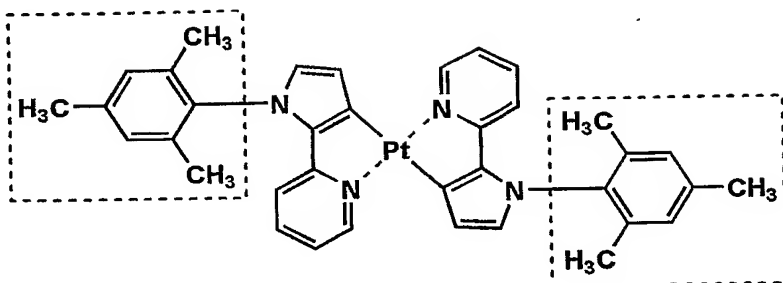
24



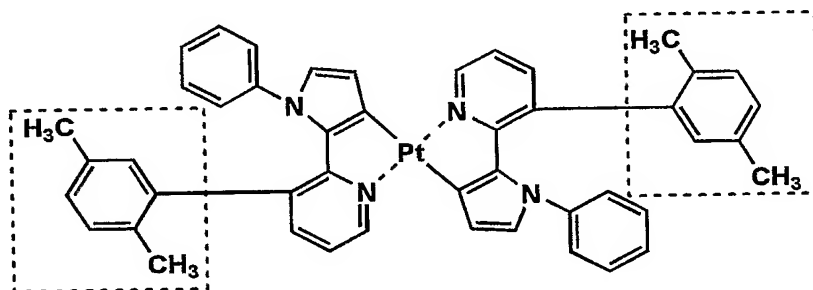
【0135】

【化 19】

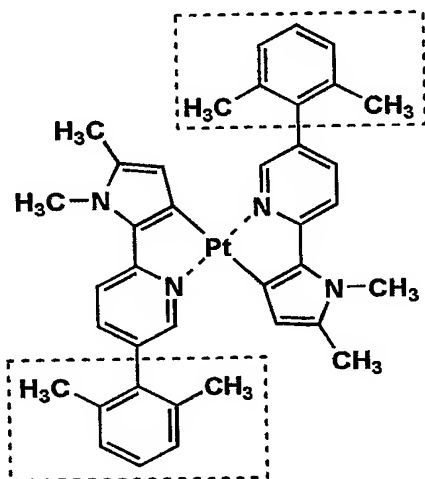
25



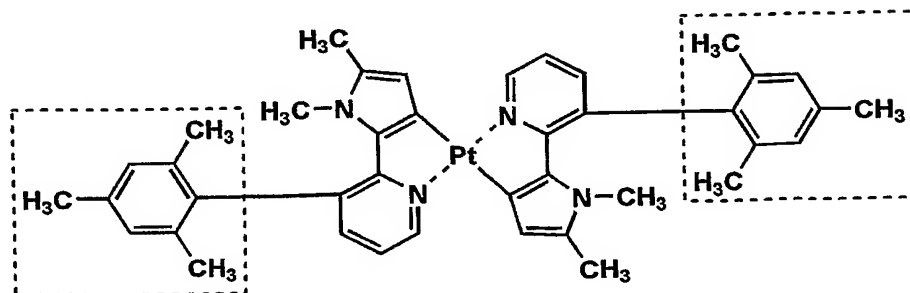
26



27



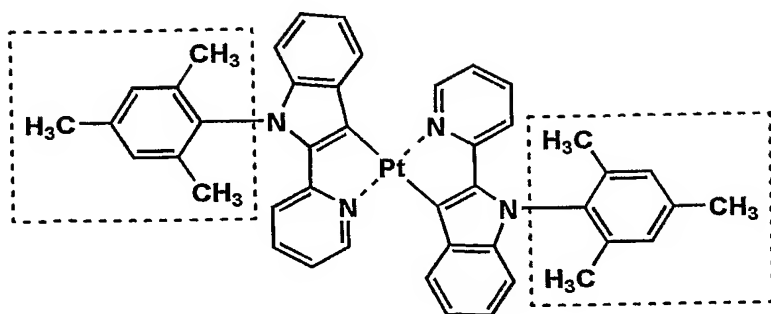
28



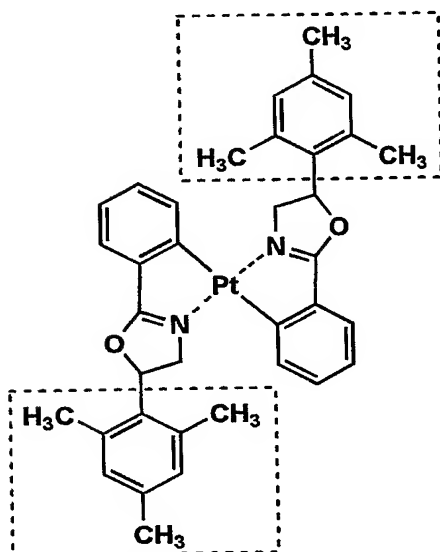
【0136】

【化 20】

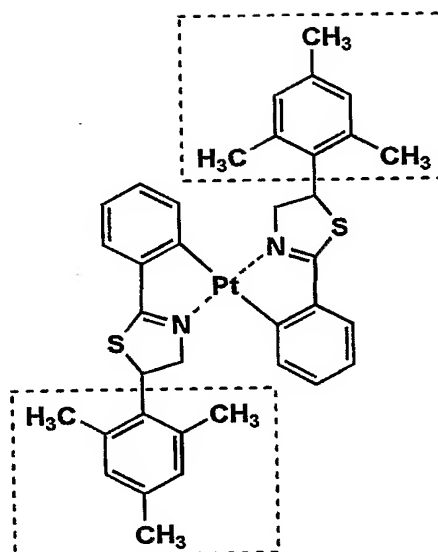
29



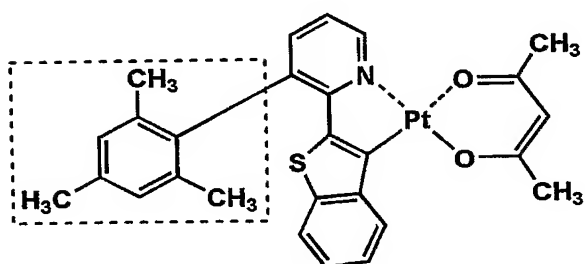
30



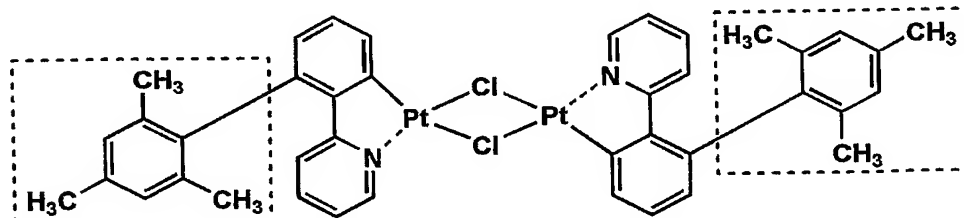
31



32

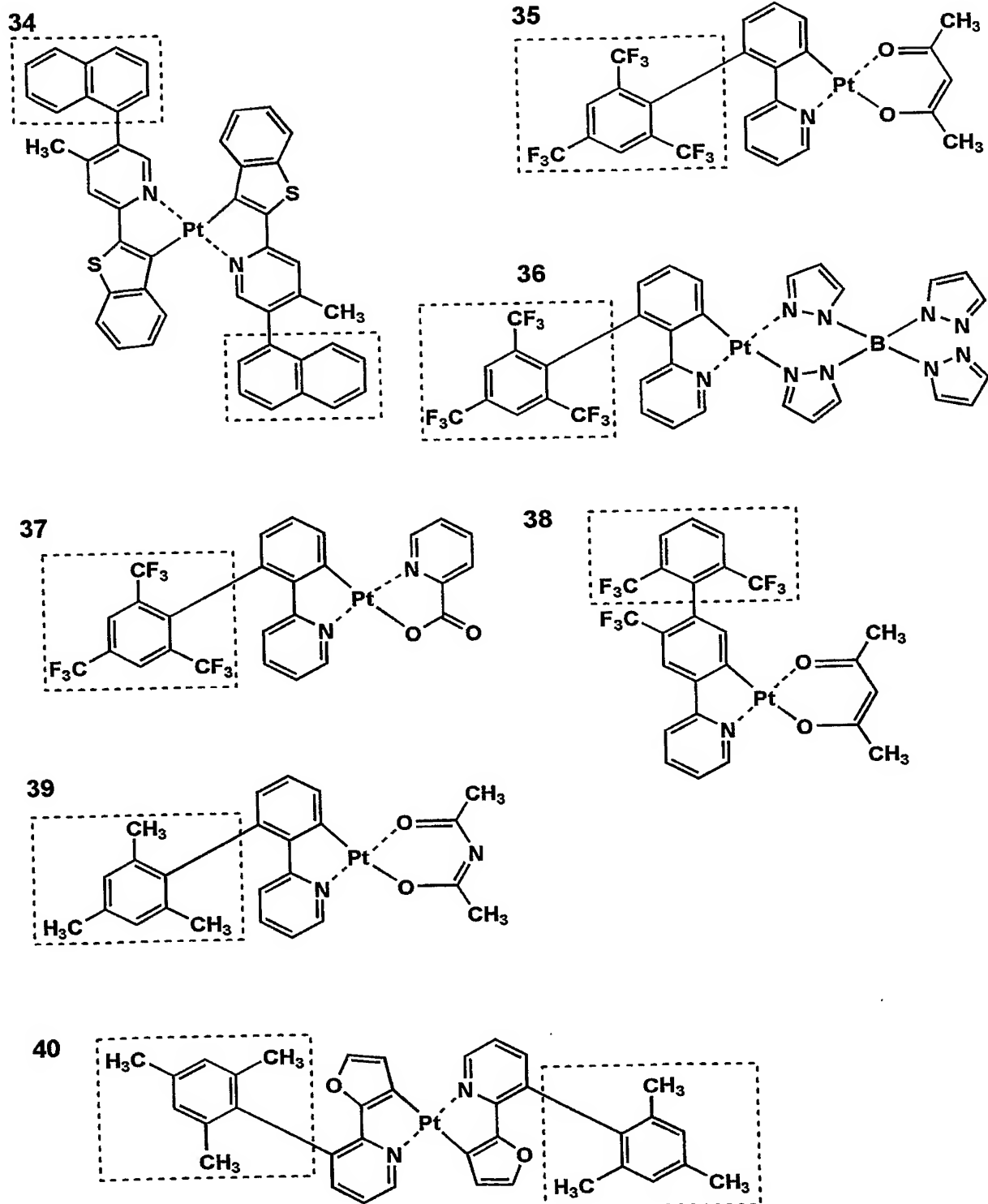


33



【0137】

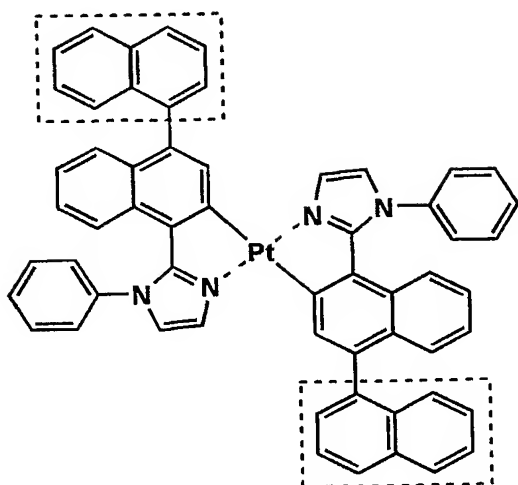
【化 21】



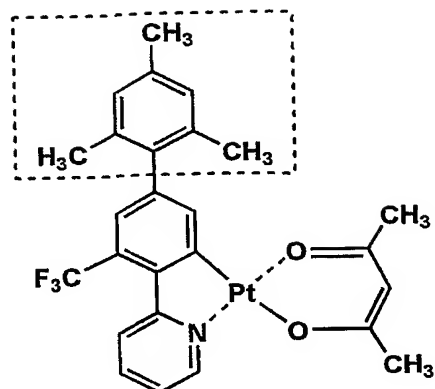
【0138】

## 【化 22】

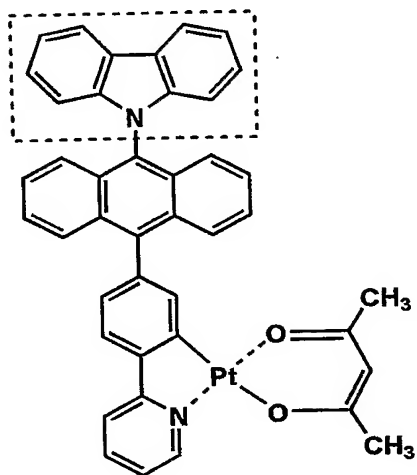
41



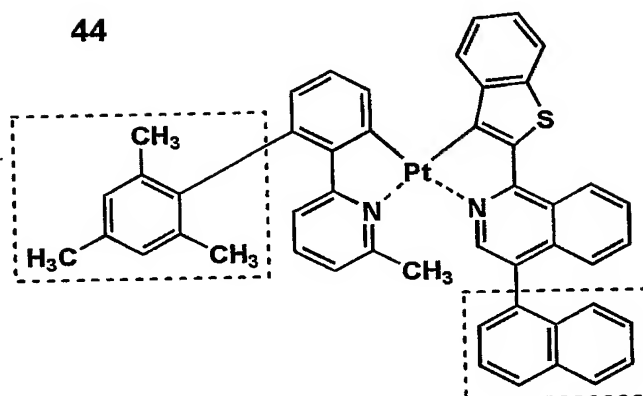
42



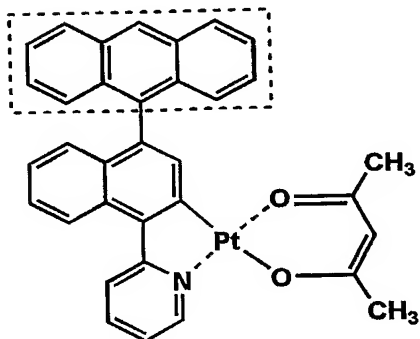
43



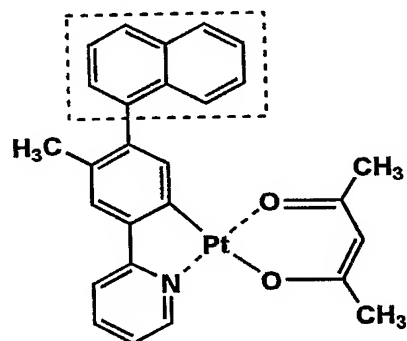
44



45

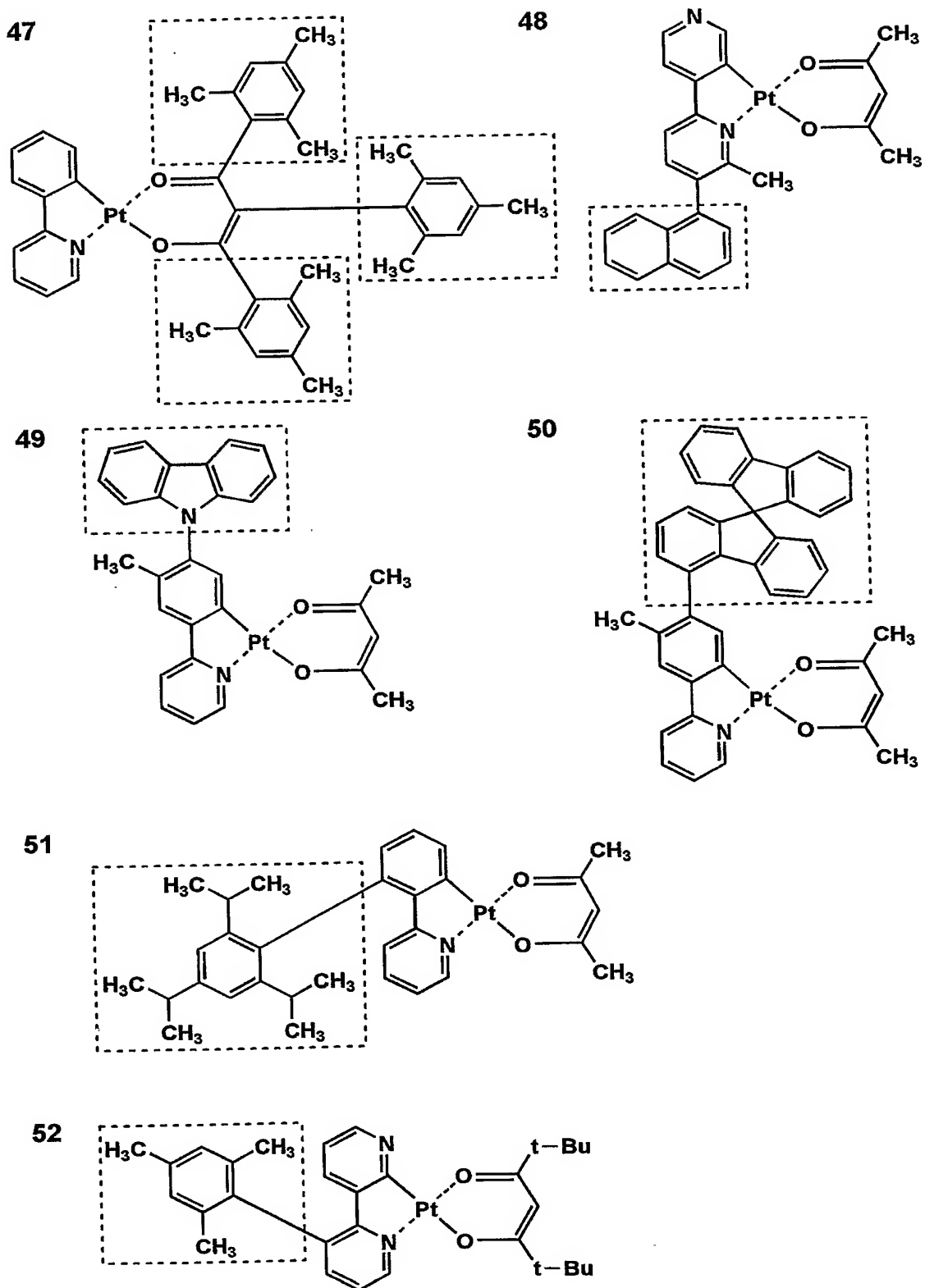


46



## 【0139】

【化 23】

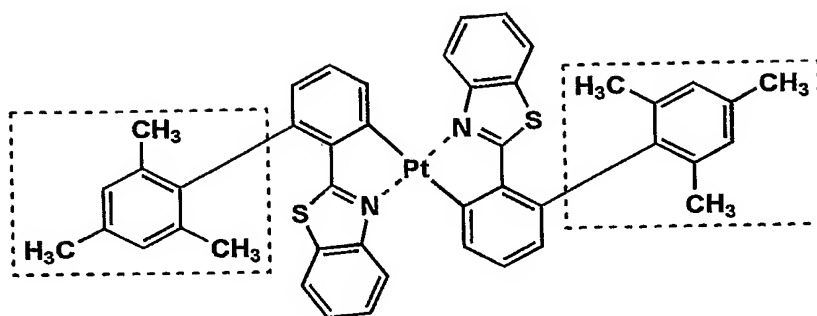


【0140】

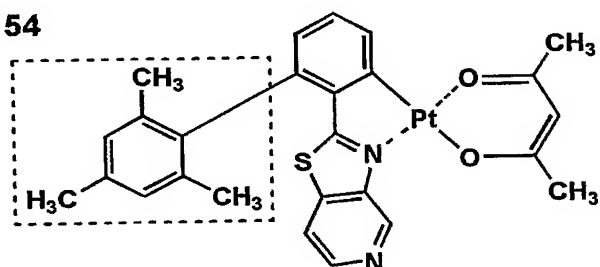


【化 2 4】

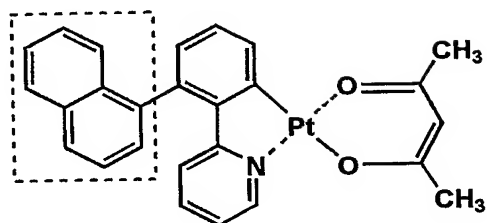
53



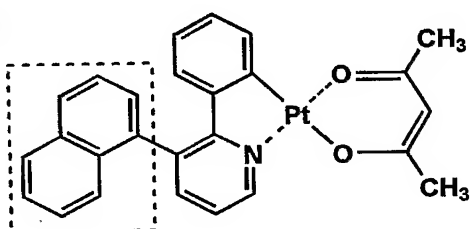
54



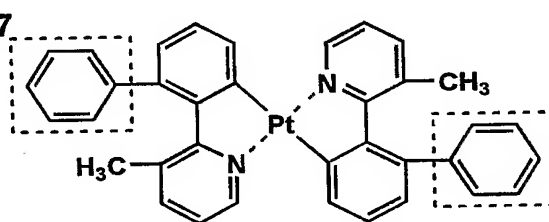
55



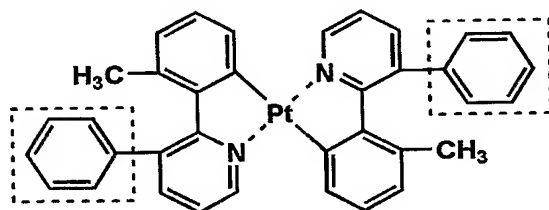
56



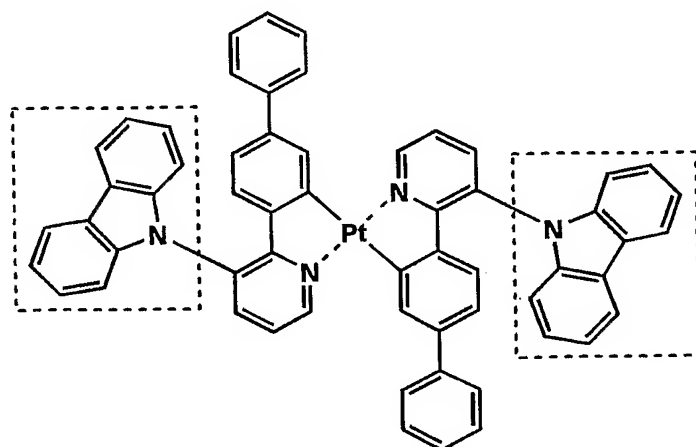
57



58



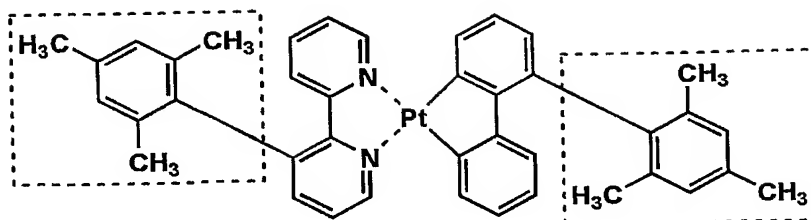
59



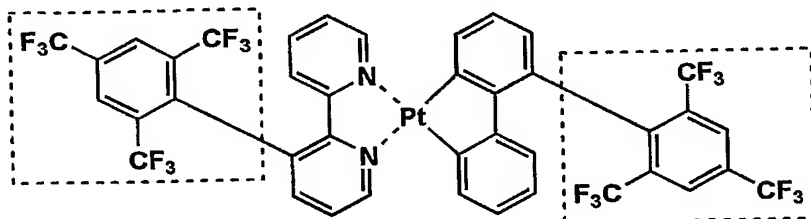
【0 1 4 1】

## 【化 25】

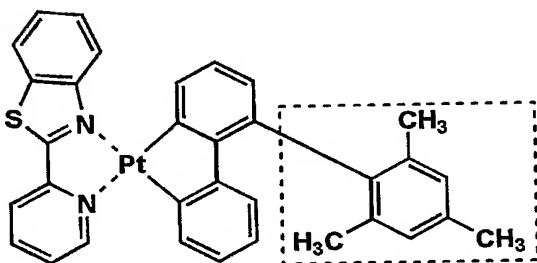
60



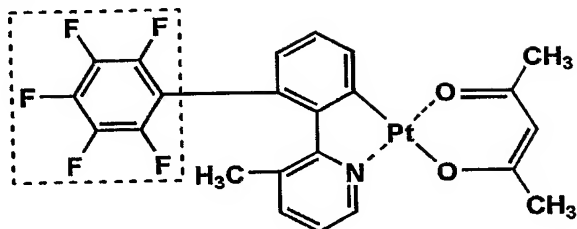
61



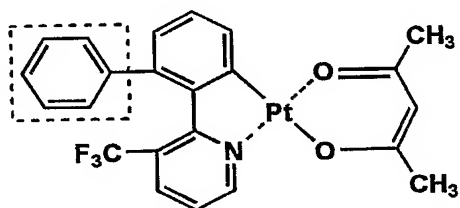
62



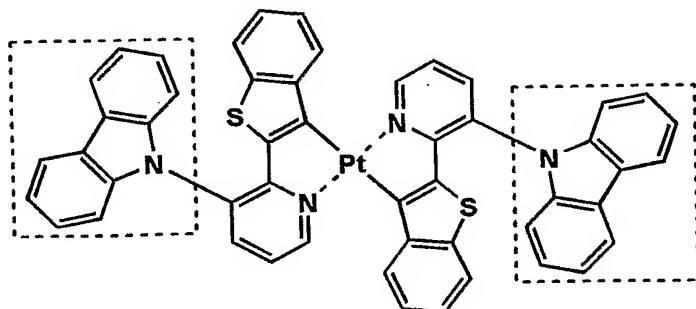
63



64



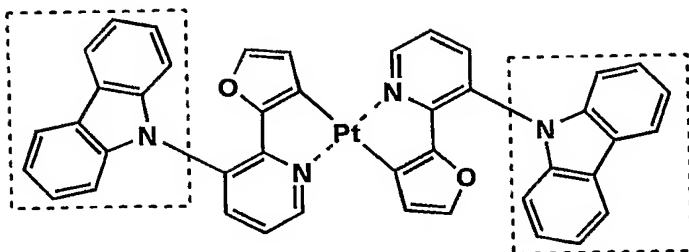
65



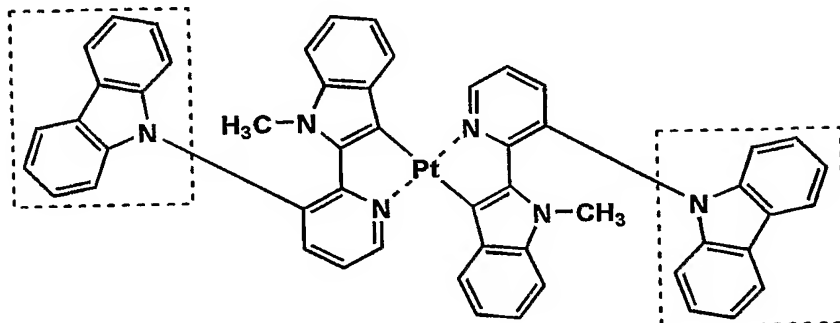
## 【0142】

【化 26】

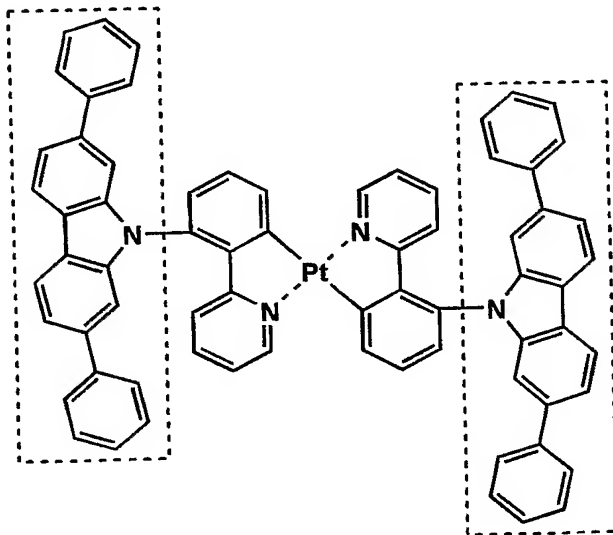
66



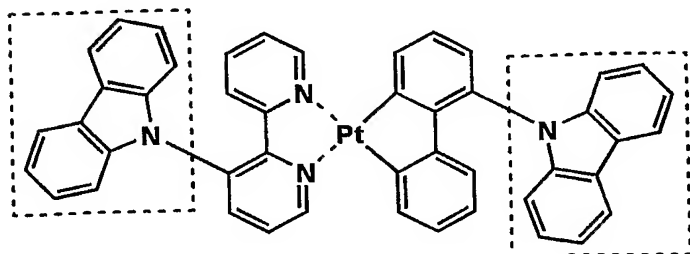
67



68



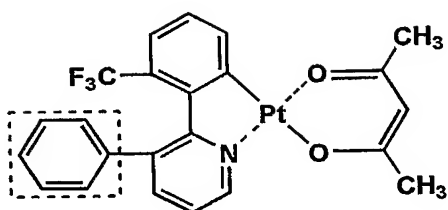
69



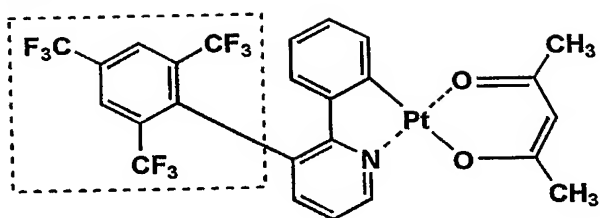
【0143】

## 【化 27】

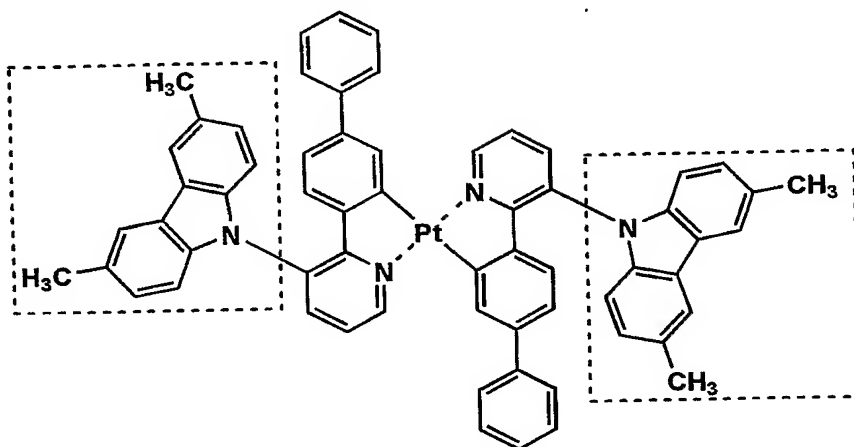
70



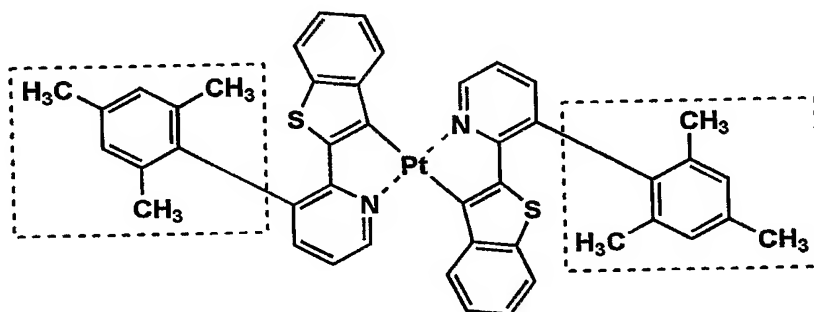
71



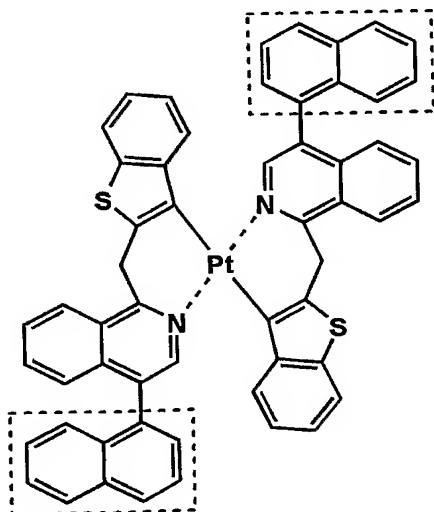
72



73



74



## 【0144】

本発明の有機EL素子材料に係る白金錯体、オルトメタル錯体、また、前記一般式(1)～(9)で各々表される各々のオルトメタル化錯体(オルトメタル化白金錯体ともいう)

)は、中心金属白金(Pt)と配位子とからなる、いわゆる金属錯体であるが、前記金属錯体の配位子の部分は、例えば、Organic Letter誌、vol 3、No. 16、p 2579~2581(2001)等を参考にして合成することが出来、また、前記配位子と中心金属Pt(金属イオン)との金属錯体は、前記の参考文献や非特許文献1に記載の方法を適用することにより合成できる。

#### 【0145】

《白金錯体を含む有機EL素子材料の有機EL素子への適用》

本発明の有機EL素子材料を用いて、有機EL素子を作製する場合、有機EL素子の構成層(詳細は後述する)の中で、発光層または正孔阻止層に用いることが好ましい。また、発光層中では上記のように、発光ドーパントとして好ましく用いられる。

#### 【0146】

(発光ホストと発光ドーパント)

発光層中の主成分であるホスト化合物である発光ホストに対する発光ドーパントとの混合比は好ましくは質量で0.1質量%~30質量%未満の範囲に調整することである。

#### 【0147】

ただし、発光ドーパントは複数種の化合物を混合して用いても良く、混合する相手は構造を異にする、その他の金属錯体やその他の構造を有するリン光性ドーパントや蛍光性ドーパントでもよい。

#### 【0148】

ここで、発光ドーパントとして用いられる白金錯体と併用しても良いドーパント(リン光性ドーパント、蛍光性ドーパント等)について述べる。

#### 【0149】

発光ドーパントは、大きくわけて、蛍光を発光する蛍光性ドーパントとリン光を発光するリン光性ドーパントの2種類がある。

#### 【0150】

前者(蛍光性ドーパント)の代表例としては、クマリン系色素、ピラン系色素、シアニン系色素、クロコニウム系色素、スクアリウム系色素、オキソベンツアントラセン系色素、フルオレセイン系色素、ローダミン系色素、ピリリウム系色素、ベリレン系色素、スチルベン系色素、ポリチオフェン系色素、又は希土類錯体系蛍光体等が挙げられる。

#### 【0151】

後者(リン光性ドーパント)の代表例としては、好ましくは元素の周期表で8属、9属、10属の金属を含有する錯体系化合物であり、更に好ましくは、イリジウム化合物、オスミウム化合物であり、中でも最も好ましいのはイリジウム化合物である。

#### 【0152】

具体的には以下の特許公報に記載されている化合物である。

#### 【0153】

国際公開第00/70655号パンフレット、特開2002-280178号公報、特開2001-181616号公報、特開2002-280179号公報、特開2001-181617号公報、特開2002-280180号公報、特開2001-247859号公報、特開2002-299060号公報、特開2001-313178号公報、特開2002-302671号公報、特開2001-345183号公報、特開2002-324679号公報、国際公開第02/15645号パンフレット、特開2002-332291号公報、特開2002-50484号公報、特開2002-332292号公報、特開2002-83684号公報、特表2002-540572号公報、特開2002-117978号公報、特開2002-338588号公報、特開2002-170684号公報、特開2002-352960号公報、国際公開第01/93642号パンフレット、特開2002-50483号公報、特開2002-100476号公報、特開2002-173674号公報、特開2002-359082号公報、特開2002-175884号公報、特開2002-363552号公報、特開2002-184582号公報、特開2003-7469号公報、特表2002-525808号公報、特開2003-7

471号公報、特表2002-525833号公報、特開2003-31366号公報、特開2002-226495号公報、特開2002-234894号公報、特開2002-235076号公報、特開2002-241751号公報、特開2001-319779号公報、特開2001-319780号公報、特開2002-62824号公報、特開2002-100474号公報、特開2002-203679号公報、特開2002-343572号公報、特開2002-203678号公報等。

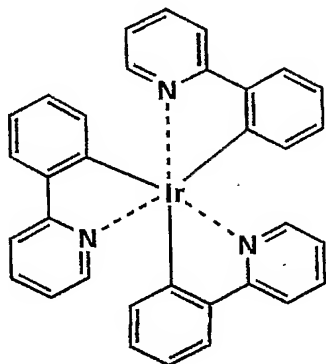
【0154】

その具体例の一部を下記に示す。

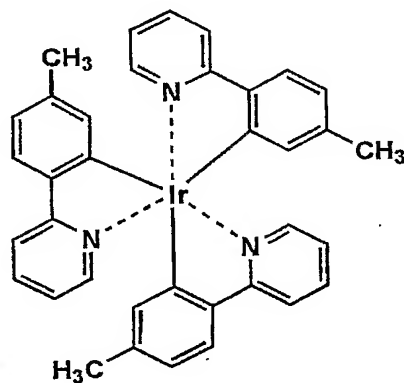
【0155】

【化28】

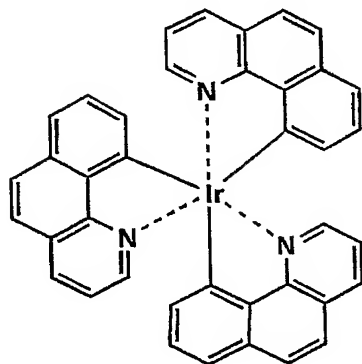
Ir-1



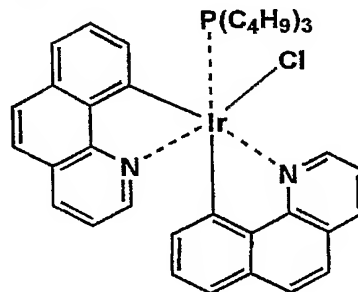
Ir-2



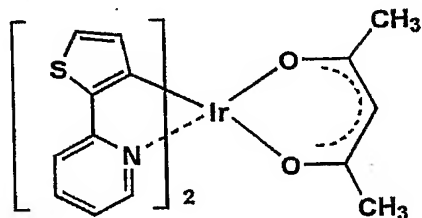
Ir-3



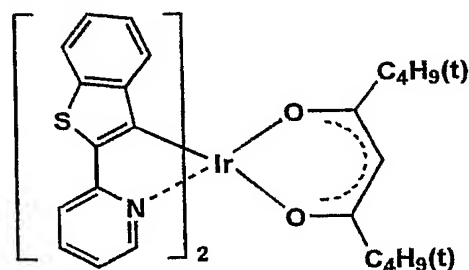
Ir-4



Ir-5



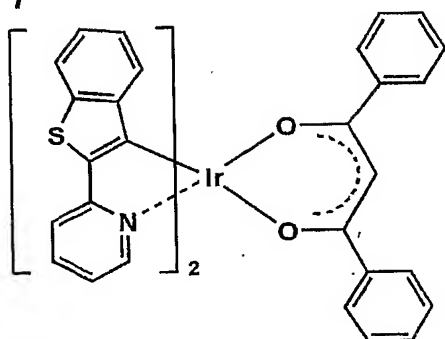
Ir-6



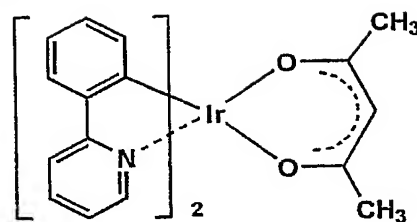
【0156】

【化29】

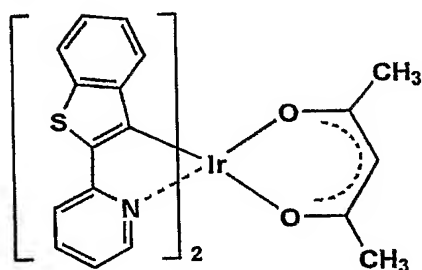
Ir-7



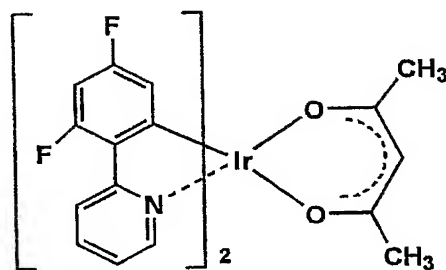
Ir-8



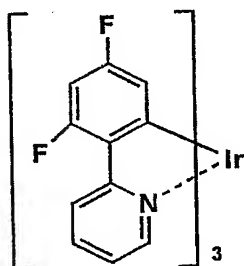
Ir-9



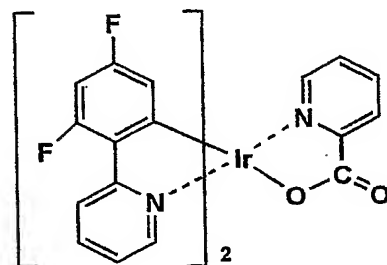
Ir-10



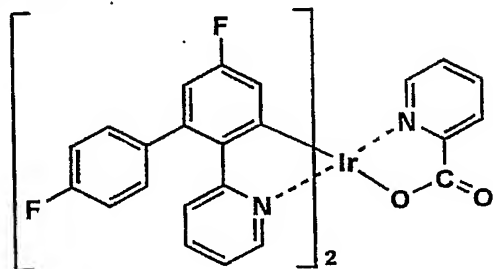
Ir-11



Ir-12



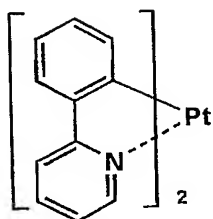
Ir-13



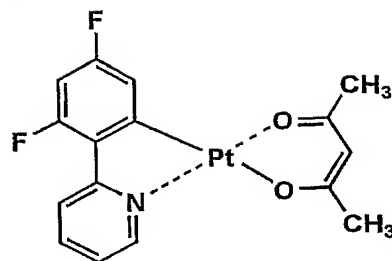
【0157】

## 【化 30】

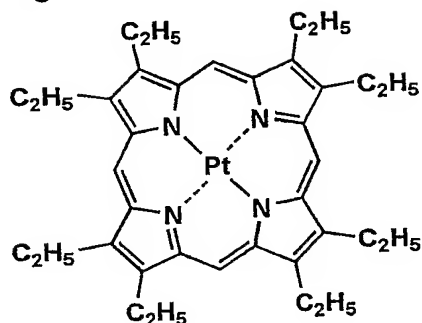
Pt-1



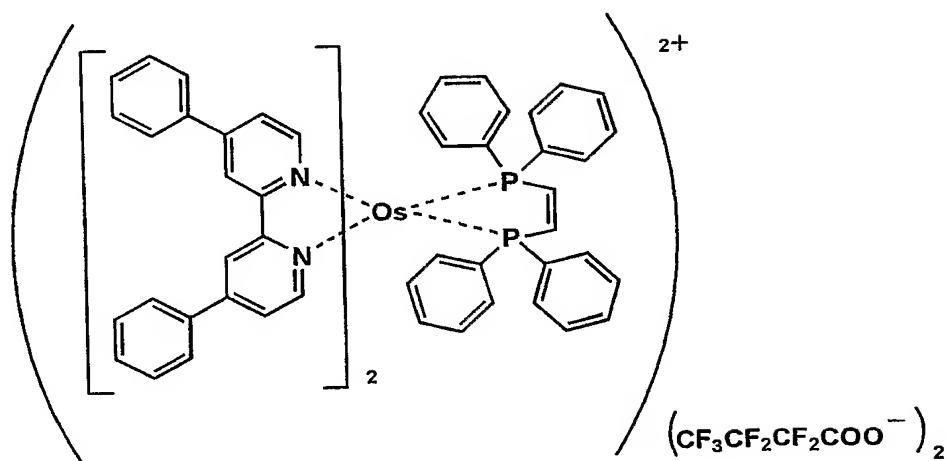
Pt-2



Pt-3



A-1



## 【0158】

(発光ホスト)

発光ホスト (単にホストともいう) とは、2 種以上の化合物で構成される発光層中にて混合比 (質量) の最も多い化合物のことを意味し、それ以外の化合物については「ドーパント化合物 (単に、ドーパントともいう)」という。例えば、発光層を化合物 A、化合物 B という 2 種で構成し、その混合比が A : B = 10 : 90 であれば化合物 A がドーパント化合物であり、化合物 B がホスト化合物である。更に、発光層を化合物 A、化合物 B、化合物 C の 3 種から構成し、その混合比が A : B : C = 5 : 10 : 85 であれば、化合物 A、化合物 B がドーパント化合物であり、化合物 C がホスト化合物である。

## 【0159】

本発明に用いられる発光ホストとしては、併用される発光ドーパントのリン光 0-0 バンドよりも短波長なそれをもつ化合物が好ましく、発光ドーパントにそのリン光 0-0 バ



ンドが480nm以下である青色の発光成分を含む化合物を用いる場合には、発光ホストとしてはリン光0-0バンドが450nm以下であることが好ましい。

#### 【0160】

本発明の発光ホストとしては、構造的には特に制限はないが、代表的にはカルバゾール誘導体、トリアリールアミン誘導体、芳香族ボラン誘導体、含窒素複素環化合物、チオフェン誘導体、フラン誘導体、オリゴアリーレン化合物等の基本骨格を有し、かつ前記0-0バンドが450nm以下の化合物が好ましい化合物として挙げられる。

#### 【0161】

また、本発明の発光ホストは低分子化合物でも、繰り返し単位をもつ高分子化合物でもよく、ビニル基やエポキシ基のような重合性基を有する低分子化合物（蒸着重合性発光ホスト）でもいい。

#### 【0162】

発光ホストとしては、正孔輸送能、電子輸送能を有しつつ、かつ、発光の長波長化を防ぎ、なおかつ高T<sub>g</sub>（ガラス転移温度）である化合物が好ましい。

#### 【0163】

発光ホストの具体例としては、以下の文献に記載されている化合物が好適である。例えば、特開2001-257076号公報、特開2002-308855号公報、特開2001-313179号公報、特開2002-319491号公報、特開2001-357977号公報、特開2002-334786号公報、特開2002-8860号公報、特開2002-334787号公報、特開2002-15871号公報、特開2002-334788号公報、特開2002-43056号公報、特開2002-334789号公報、特開2002-75645号公報、特開2002-338579号公報、特開2002-105445号公報、特開2002-343568号公報、特開2002-141173号公報、特開2002-352957号公報、特開2002-203683号公報、特開2002-363227号公報、特開2002-231453号公報、特開2003-3165号公報、特開2002-234888号公報、特開2003-27048号公報、特開2002-255934号公報、特開2002-260861号公報、特開2002-280183号公報、特開2002-299060号公報、特開2002-302516号公報、特開2002-305083号公報、特開2002-305084号公報、特開2002-308837号公報等。

#### 【0164】

次に、代表的な有機EL素子の構成について述べる。

#### 【0165】

##### 《有機EL素子の構成層》

本発明の有機EL素子の構成層について説明する。

#### 【0166】

本発明の有機EL素子の層構成の好ましい具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されない。

(i) 陽極／発光層／電子輸送層／陰極

(ii) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極

(iii) 陽極／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／陰極

(iv) 陽極／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／陰極バッファ層／陰極

(v) 陽極／陽極バッファ層／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／陰極バッファ層／陰極

##### 《発光層》

本発明においては、本発明に係る白金錯体や、該白金錯体としてオルトメタル化錯体が用いられることが好ましいが、これら以外にも、上記のような公知の発光ホストや発光ドーパントを併用してもよい。

#### 【0167】

ここで、本発明に記載の効果（発光輝度の向上、発光寿命の長寿命化）を更に向上させ

る観点から、発光層が前記一般式(10)または前記一般式(11)で表される化合物を含有することが好ましい。これらの化合物は発光層において、発光ホストとして好ましく用いられる。

#### 【0168】

《一般式(10)で表される化合物》

一般式(10)において、 $R_1 \sim R_4$ で各々表される置換基としては、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基等)、シクロアルキル基(例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等)、アルケニル基(例えば、ビニル基、アリル基等)、アルキニル基(例えば、エチニル基、プロケニル基等)、アリアル基(例えば、フェニル基、ナフチル基等)、芳香族複素環基(例えば、フリル基、チエニル基、ピリジル基、ピリダジニル基、ピリミジニル基、ピラジニル基、トリアジニル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、チアゾリル基、キナゾリニル基、フタラジニル基等)、複素環基(例えば、ピロリジル基、イミダゾリジル基、モルホリル基、オキサゾリジル基等)、アルコキシル基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ基等)、シクロアルコキシル基(例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等)、アリアルオキシ基(例えば、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、ドデシルチオ基等)、シクロアルキルチオ基(例えば、シクロペンチルチオ基、シクロヘキシルチオ基等)、アリアルチオ基(例えば、フェニルチオ基、ナフチルチオ基等)、アルコキシカルボニル基(例えば、メチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基等)、アリアルオキシカルボニル基(例えば、フェニルオキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等)、スルファモイル基(例えば、アミノスルホニル基、メチルアミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基、ブチルアミノスルホニル基、ヘキシルアミノスルホニル基、シクロヘキシルアミノスルホニル基、オクチルアミノスルホニル基、ドデシルアミノスルホニル基、フェニルアミノスルホニル基、ナフチルアミノスルホニル基、2-ピリジルアミノスルホニル基等)、アシル基(例えば、アセチル基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基、ペンチルカルボニル基、シクロヘキシルカルボニル基、オクチルカルボニル基、2-エチルヘキシルカルボニル基、ドデシルカルボニル基、フェニルカルボニル基、ナフチルカルボニル基、ピリジルカルボニル基等)、アシルオキシ基(例えば、アセチルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、ブチルカルボニルオキシ基、オクチルカルボニルオキシ基、ドデシルカルボニルオキシ基、フェニルカルボニルオキシ基等)、アミド基(例えば、メチルカルボニルアミノ基、エチルカルボニルアミノ基、ジメチルカルボニルアミノ基、プロピルカルボニルアミノ基、ペンチルカルボニルアミノ基、シクロヘキシルカルボニルアミノ基、2-エチルヘキシルカルボニルアミノ基、オクチルカルボニルアミノ基、ドデシルカルボニルアミノ基、フェニルカルボニルアミノ基、ナフチルカルボニルアミノ基等)、カルバモイル基(例えば、アミノカルボニル基、メチルアミノカルボニル基、ジメチルアミノカルボニル基、プロピルアミノカルボニル基、ペンチルアミノカルボニル基、シクロヘキシルアミノカルボニル基、オクチルアミノカルボニル基、2-エチルヘキシルアミノカルボニル基、ドデシルアミノカルボニル基、フェニルアミノカルボニル基、ナフチルアミノカルボニル基、2-ピリジルアミノカルボニル基等)、ウレイド基(例えば、メチルウレイド基、エチルウレイド基、ペンチルウレイド基、シクロヘキシルウレイド基、オクチルウレイド基、ドデシルウレイド基、フェニルウレイド基、ナフチルウレイド基、2-ピリジルアミノウレイド基等)、スルフィニル基(例えば、メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、ブチルスルフィニル基、シクロヘキシルスルフィニル基、2-エチルヘキシルスルフィニル基、ドデシルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基、ナフチルスルフィニル基、2-ピリジルスルフィニル基等)、アルキルスルホニル基(例えば、メチルスルホニル基、

エチルスルホニル基、ブチルスルホニル基、シクロヘキシルスルホニル基、2-エチルヘキシルスルホニル基、ドデシルスルホニル基等)、アリールスルホニル基(フェニルスルホニル基、ナフチルスルホニル基、2-ピリジルスルホニル基等)、アミノ基(例えば、アミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ブチルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、ドデシルアミノ基、アニリノ基、ナフチルアミノ基、2-ピリジルアミノ基等)、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等)、フッ化炭化水素基(例えば、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ペンタフルオロフェニル基等)、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、シリル基(例えば、トリメチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリフェニルシリル基、フェニルジエチルシリル基等)、等が挙げられる。

#### 【0169】

これらの置換基は、上記の置換基によってさらに置換されていてもよい。また、これらの置換基は複数が互いに結合して環を形成していてもよい。

#### 【0170】

前記一般式(10)において、Ar1、Ar2で各々表されるアリーレン基としては、o-フェニレン基、m-フェニレン基、p-フェニレン基、ナフタレンジイル基、アントラセンジイル基、ナフタセンジイル基、ピレンジイル基、ナフチルナフタレンジイル基、ビフェニルジイル基(例えば、3,3'-ビフェニルジイル基、3,6-ビフェニルジイル基等)、テルフェニルジイル基、クアテルフェニルジイル基、キンクフェニルジイル基、セキシフェニルジイル基、セプチフェニルジイル基、オクチフェニルジイル基、ノビフェニルジイル基、デシフェニルジイル基等が挙げられる。また、前記アリーレン基は更にR<sub>1</sub>~R<sub>4</sub>で各々表される置換基を有していてもよい。

#### 【0171】

前記一般式(10)において、Ar1、Ar2で各々表される2価の芳香族複素環基は、フラン環、チオフェン環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、ベンゾイミダゾール環、オキサジアゾール環、トリアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、チアゾール環、インドール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、キノキサリン環、キナゾリン環、フタラジン環、カルバゾール環、カルボリン環、カルボリン環を構成する炭化水素環の炭素原子が更に窒素原子で置換されている環等から導出される2価の基等が挙げられる。更に、前記芳香族複素環基は、R<sub>1</sub>~R<sub>4</sub>で各々表される置換基を有していてもよい。

#### 【0172】

前記一般式(10)において、L<sub>01</sub>で表される2価の連結基としては、アルキレン基(例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、プロピレン基、エチルエチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、2,2,4-トリメチルヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、ウンデカメチレン基、ドデカメチレン基、シクロヘキシレン基(例えば、1,6-シクロヘキサンジイル基等)、シクロペンチレン基(例えば、1,5-シクロペンタンジイル基など)等)、アルケニレン基(例えば、ビニレン基、プロペニレン基等)、アルキニレン基(例えば、エチニレン基、3-ペンチニレン基等)、アリーレン基などの炭化水素基のほか、ヘテロ原子を含む基(例えば、-O-、-S-等のカルコゲン原子を含む2価の基、-N(R)-基、ここで、Rは、水素原子またはアルキル基を表し、該アルキル基は、前記一般式(10)において、R<sub>1</sub>~R<sub>4</sub>で各々表される置換基として挙げられるアルキル基と同義である)等が挙げられる。

#### 【0173】

また、上記のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基の各々においては、2価の連結基を構成する炭素原子の少なくとも一つが、カルコゲン原子(酸素、硫黄等)や前記-N(R)-基等で置換されていても良い。

#### 【0174】

更に、L<sub>1</sub>で表される2価の連結基としては、例えば、2価の複素環基を有する基が用

いられ、例えば、オキサゾールジイル基、ピリミジンジイル基、ピリダジンジイル基、ピランジイル基、ピロリンジイル基、イミダゾリンジイル基、イミダゾリジンジイル基、ピラゾリジンジイル基、ピラゾリンジイル基、ピペリジンジイル基、ピペラジンジイル基、モルホリンジイル基、キヌクリジンジイル基等が挙げられ、また、チオフェン-2, 5-ジイル基や、ピラジン-2, 3-ジイル基のような、芳香族複素環を有する化合物（ヘテロ芳香族化合物ともいう）に由来する 2 価の連結基であってもよい。

【0175】

また、アルキルイミノ基、ジアルキルシランジイル基やジアリールゲルマンジイル基のようなヘテロ原子を会して連結する基であってもよい。

【0176】

前記一般式 (10) で表される有機 EL 素子用材料を用いることで、より発光効率の高い有機 EL 素子とすることができる。さらに、より長寿命の有機 EL 素子とすることができる。

【0177】

《一般式 (11) で表される化合物》

一般式 (11) において、 $R_5 \sim R_{16}$  で各々表される置換基は、前記一般式 (10) において、 $R_1 \sim R_4$  で各々表される置換基と同義である。

【0178】

前記一般式 (11) で表される有機 EL 素子用材料を用いることで、より発光効率の高い有機 EL 素子とすることができる。さらに、より長寿命の有機 EL 素子とすることができる。

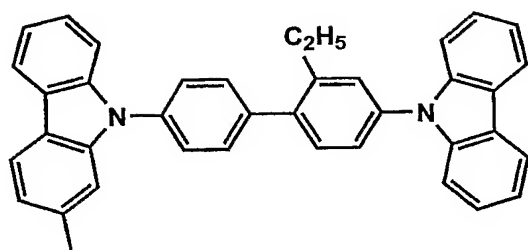
【0179】

以下、前記一般式 (10) または (11) で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

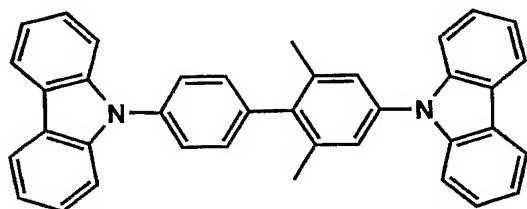
【0180】

【化 3 1】

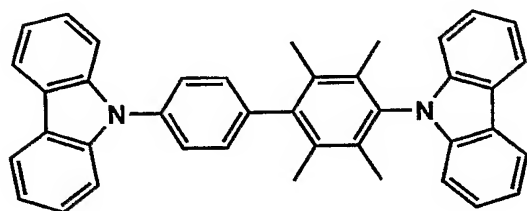
1



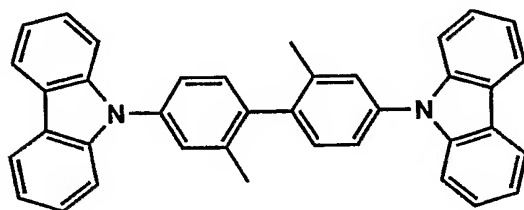
2



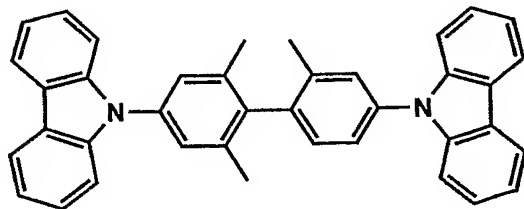
3



4



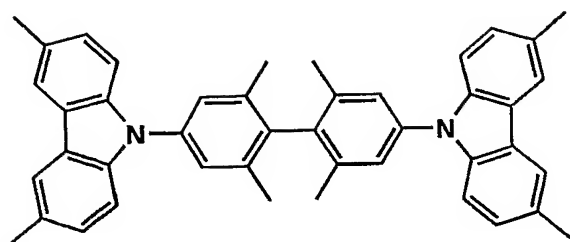
5



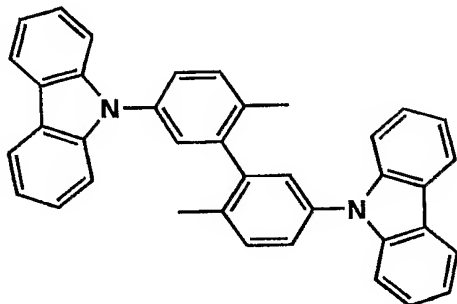
【0 1 8 1】

【化 3 2】

6



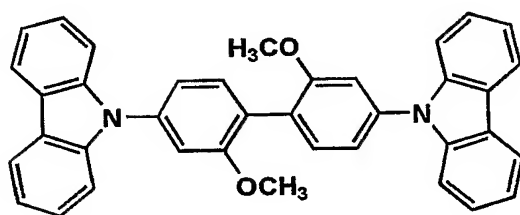
7



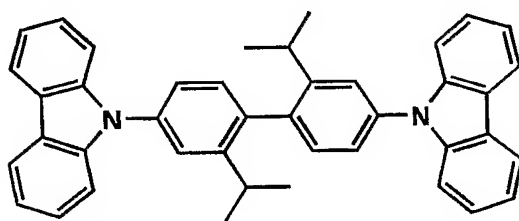
【0 1 8 2】

【化 3 3】

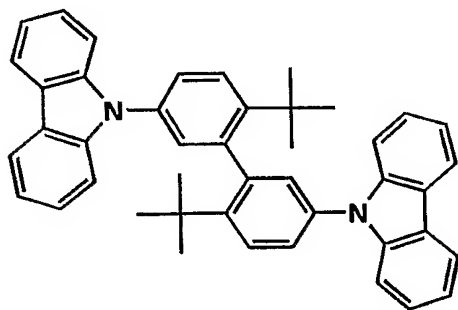
12



13



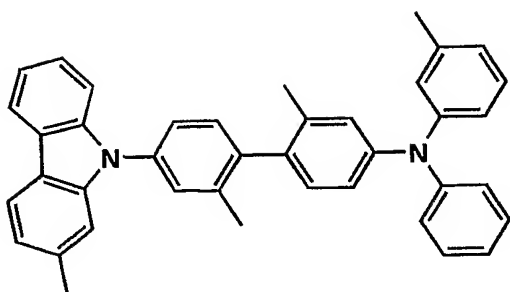
14



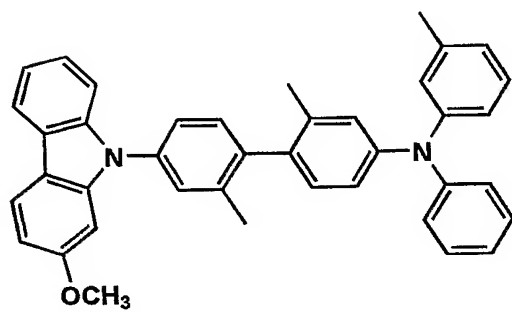
【0 1 8 3】

【化 3 4】

15



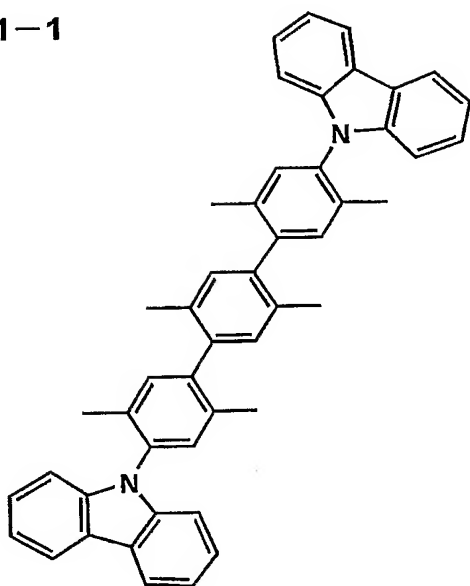
21



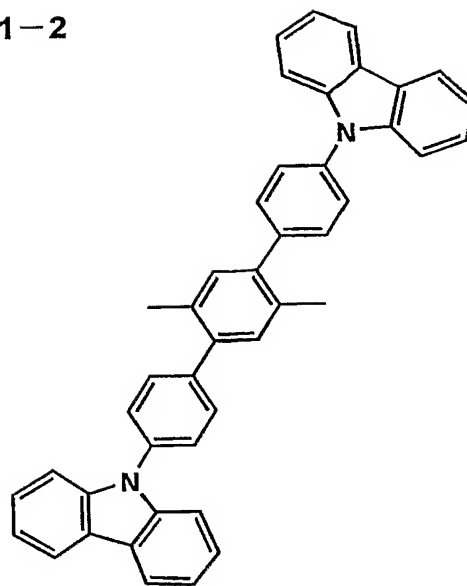
【 0 1 8 4 】

【化 35】

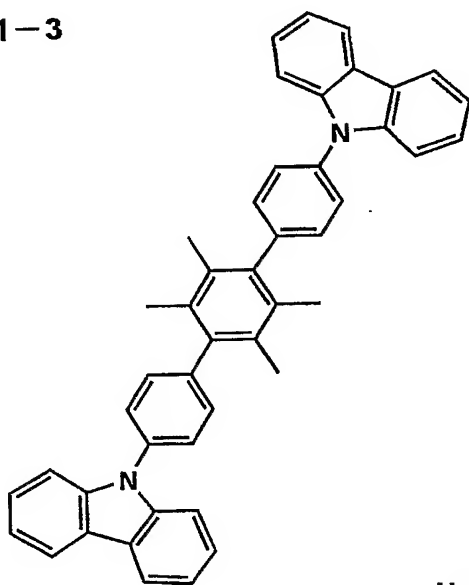
1-1



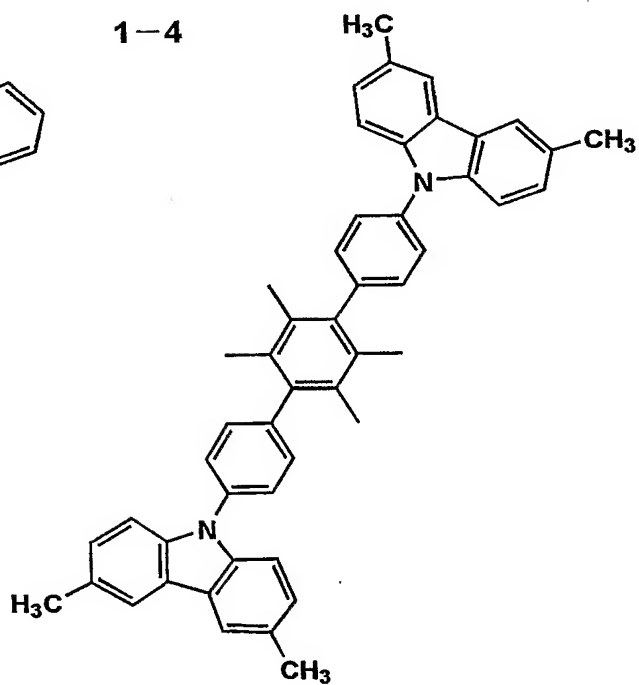
1-2



1-3



1-4

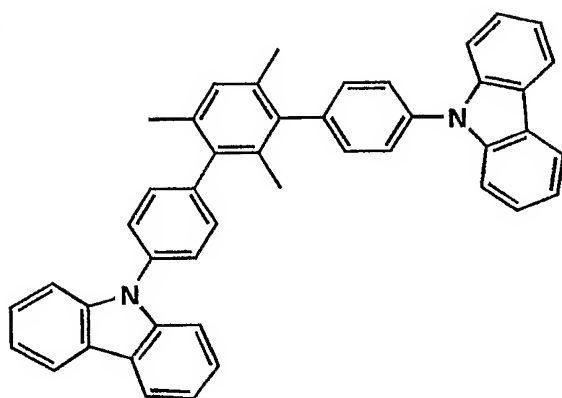


【0185】

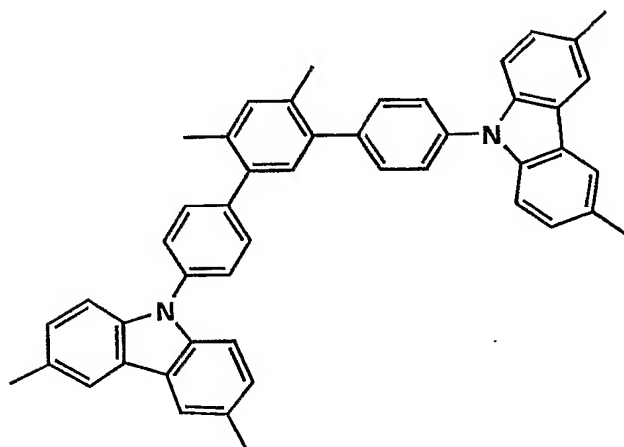


【化 36】

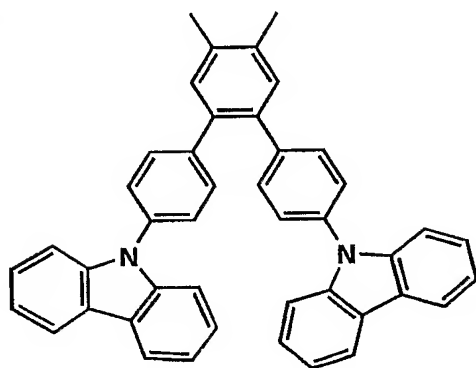
1-5



1-6



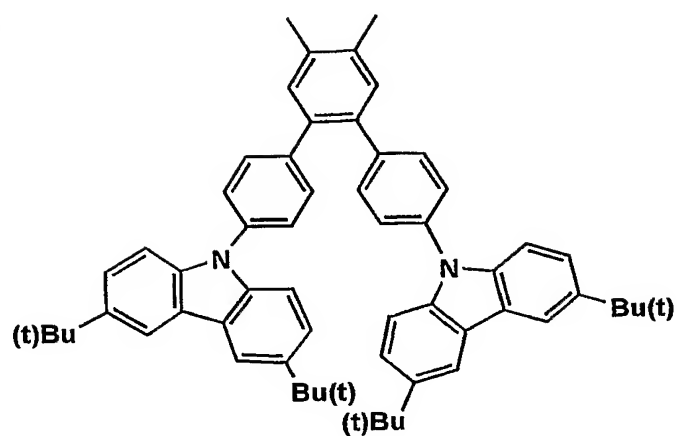
1-7



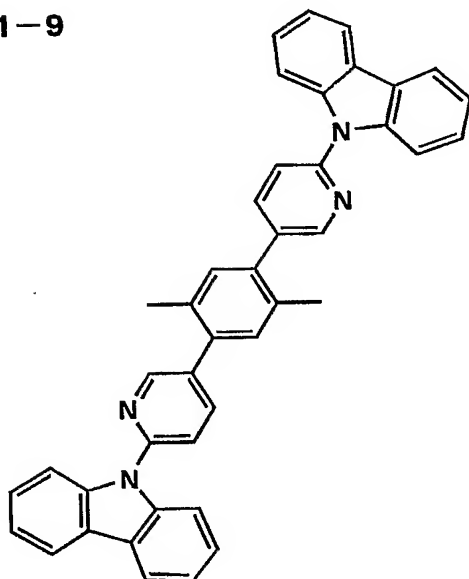
【0186】

【化 37】

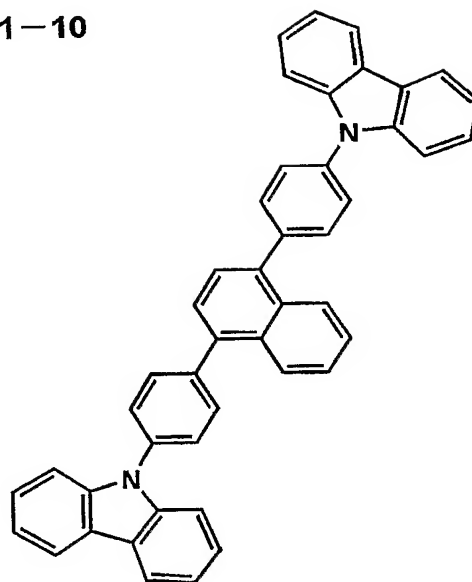
1-8



1-9



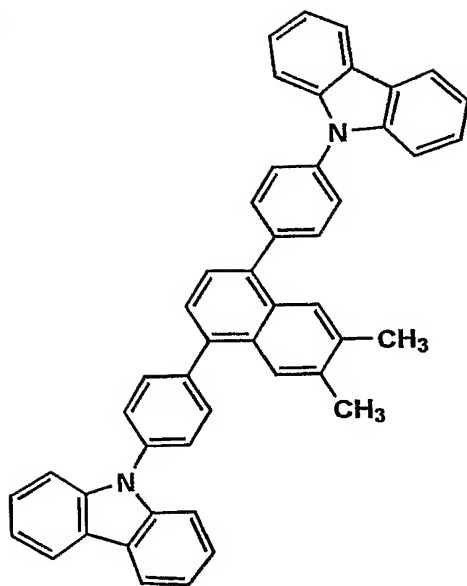
1-10



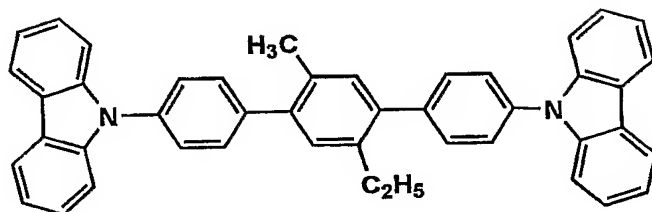
【0187】

【化 38】

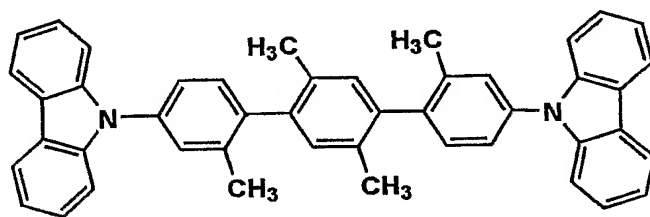
1-11



1-12



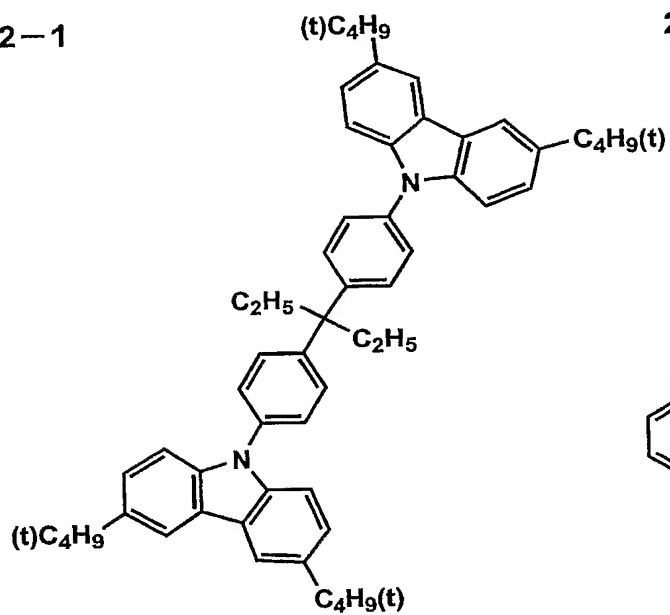
1-13



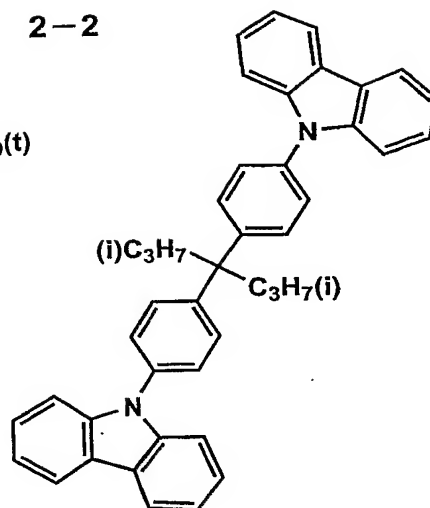
【0188】

【化 39】

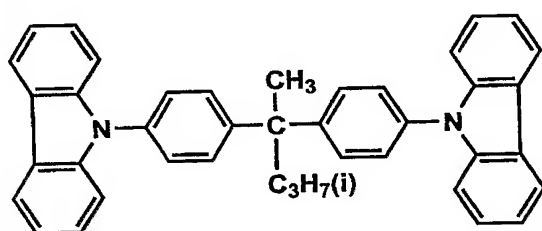
2-1



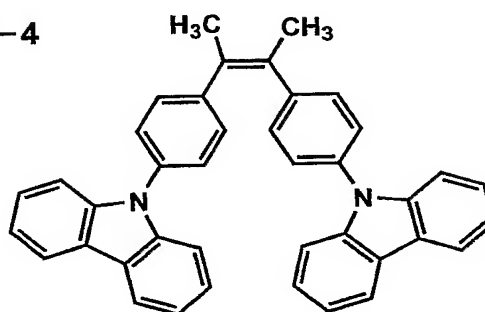
2-2



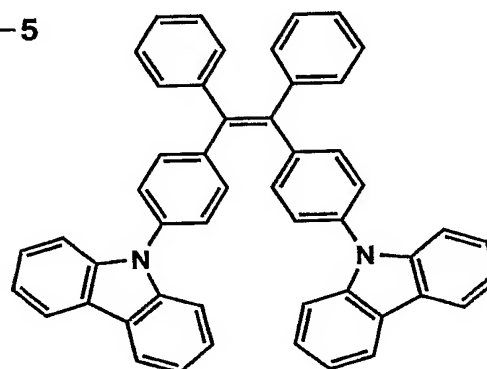
2-3



2-4



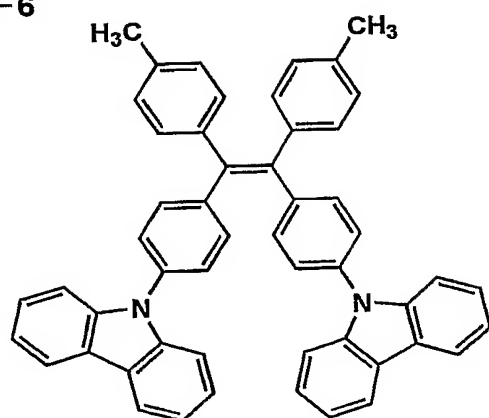
2-5



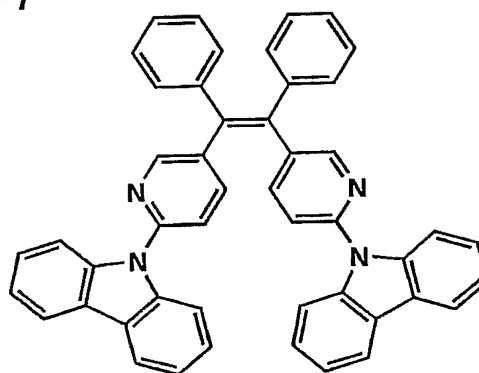
【0189】

【化 40】

2-6



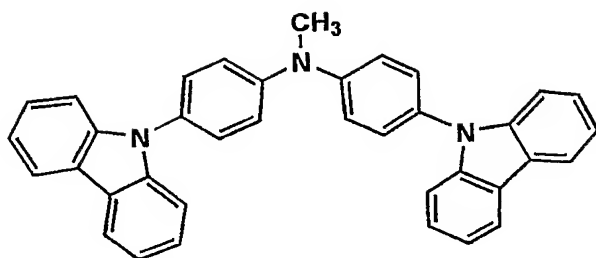
2-7



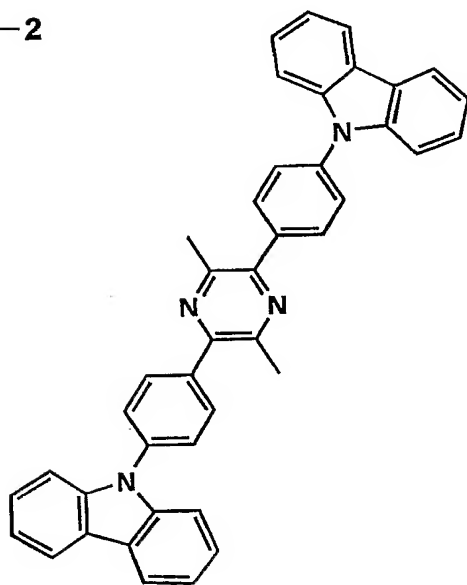
【0190】

【化 4 1】

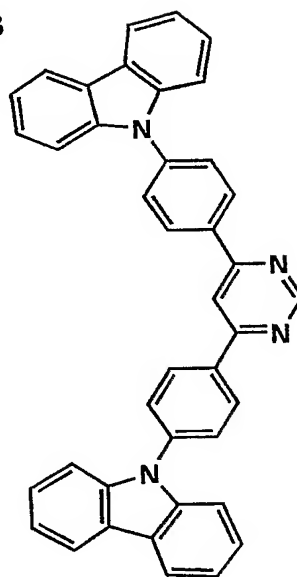
3-1



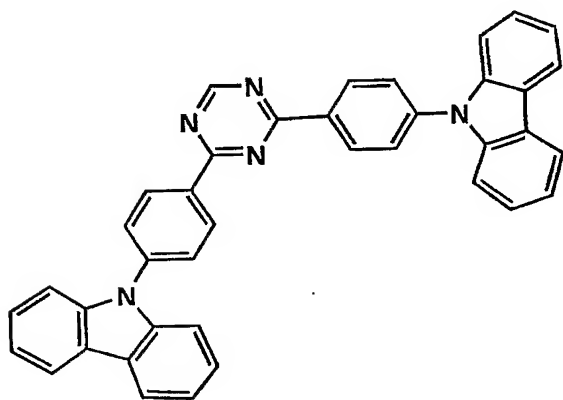
3-2



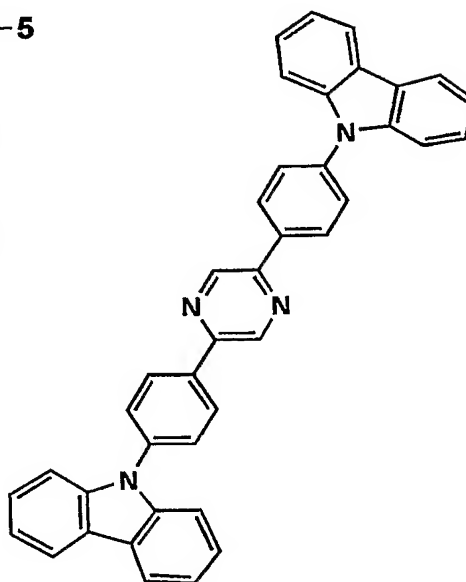
3-3



3-4



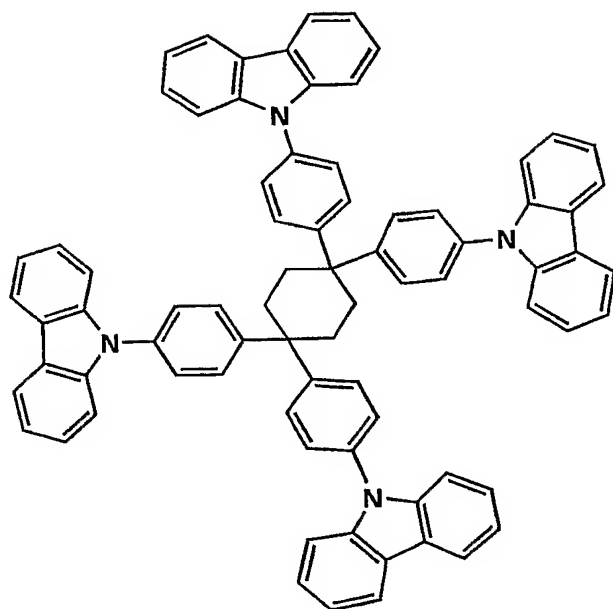
3-5



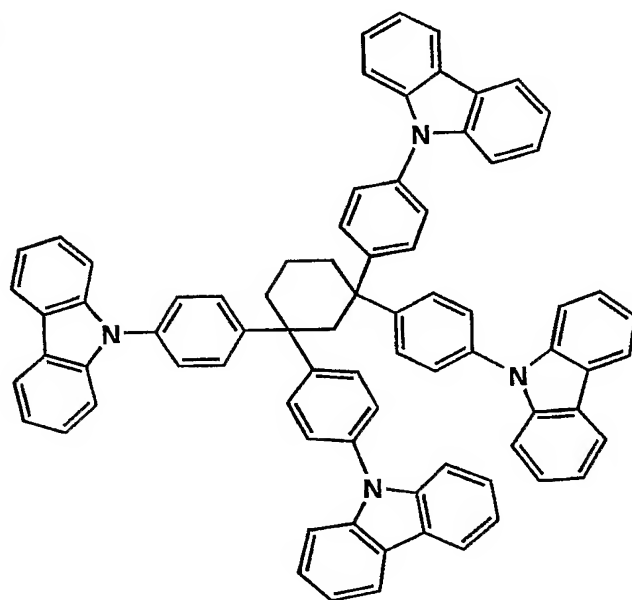
【0191】

【化 4 2】

4-1



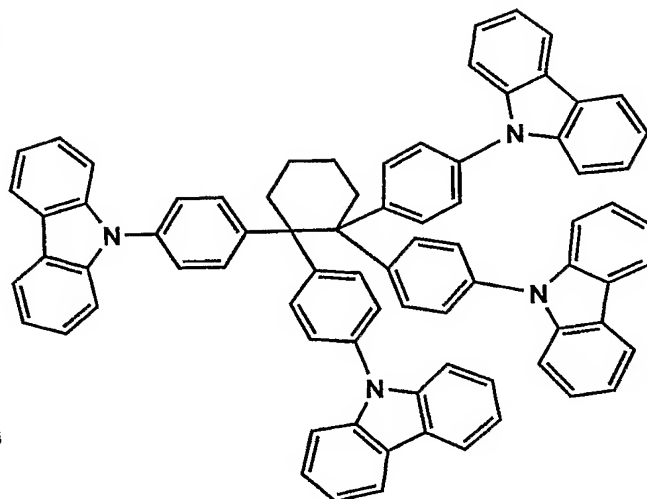
4-2



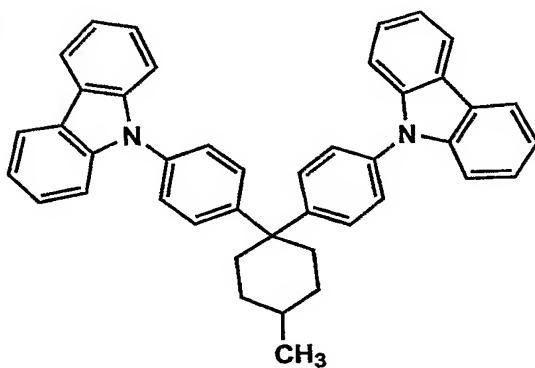
【0192】

【化 4 3】

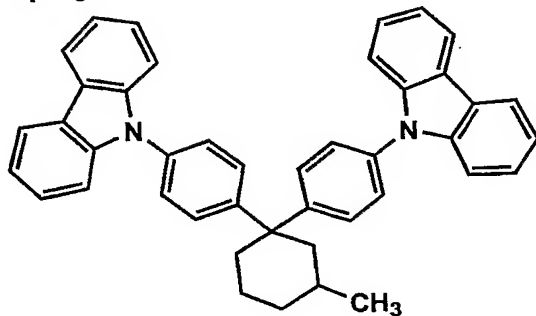
4-3



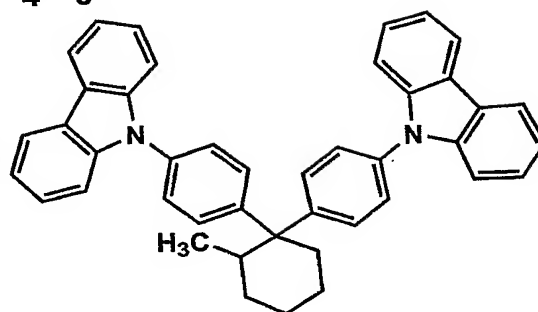
4-4



4-5



4-6

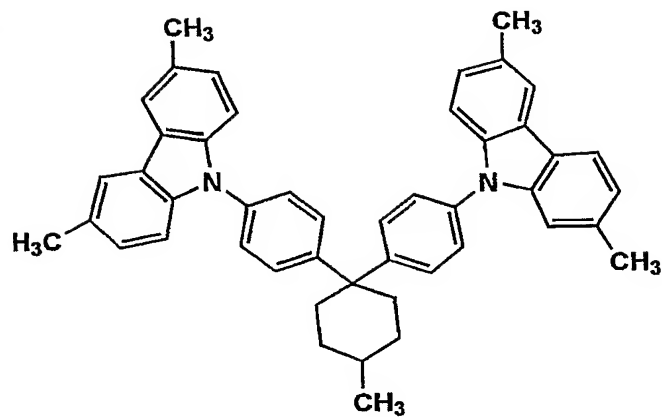


【0193】

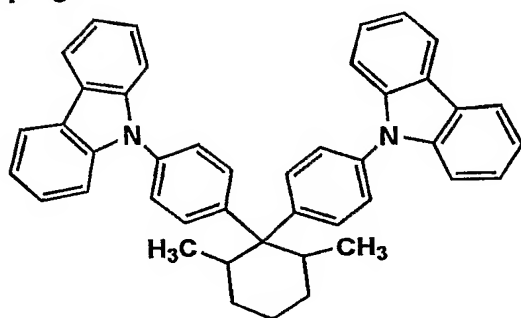


【化 4 4】

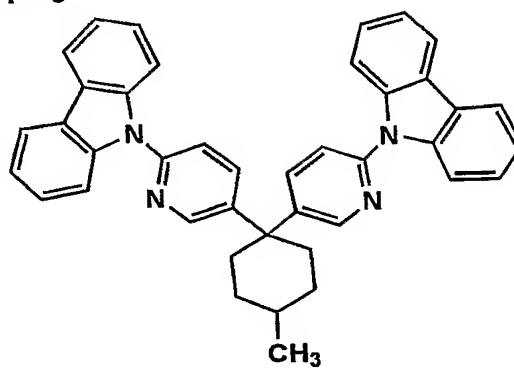
4-7



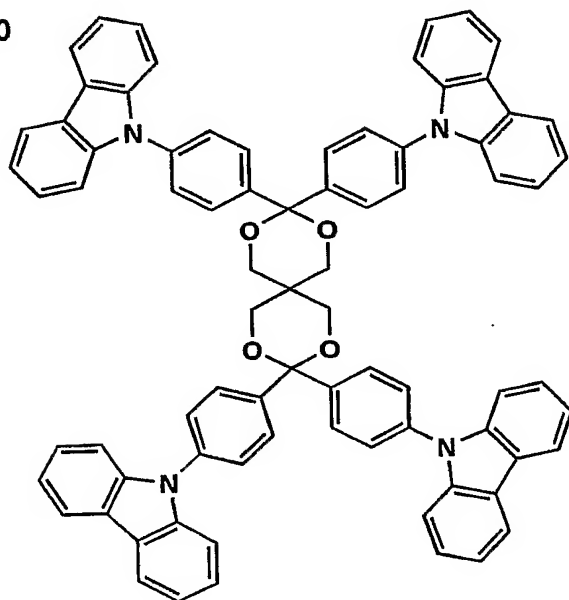
4-8



4-9



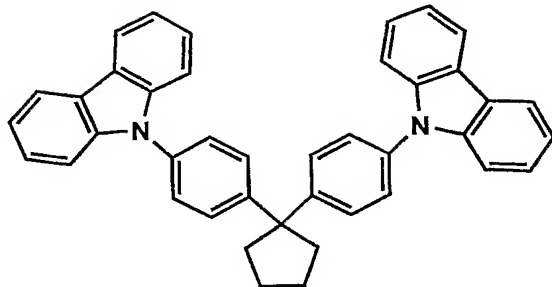
4-10



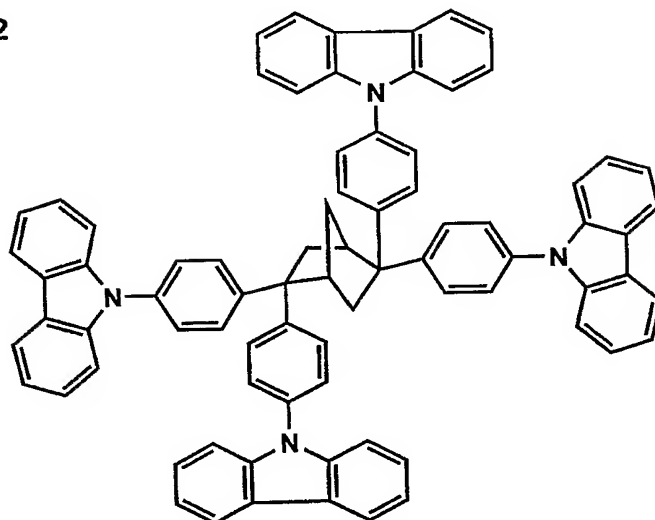
【0194】

【化 45】

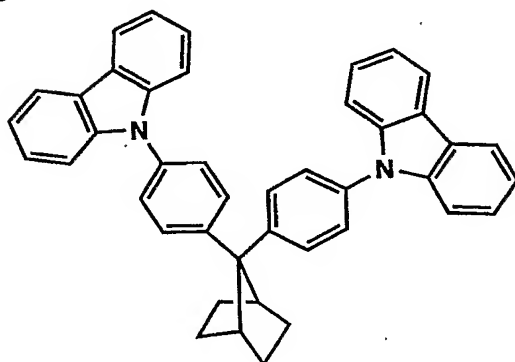
4-11



4-12



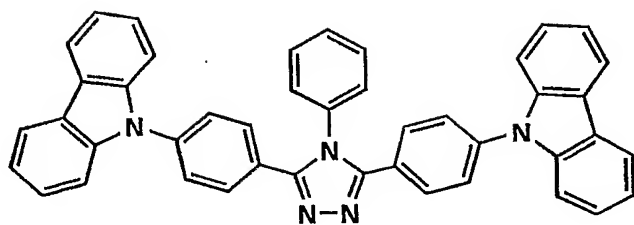
4-13



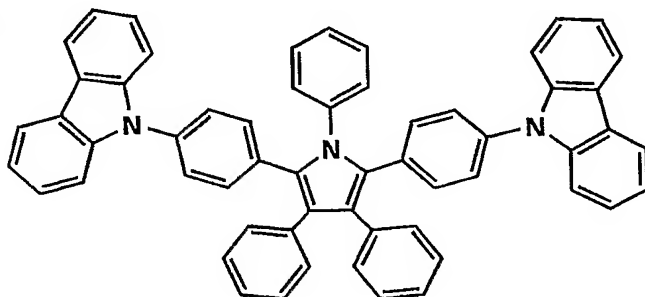
【0195】

## 【化 4 6】

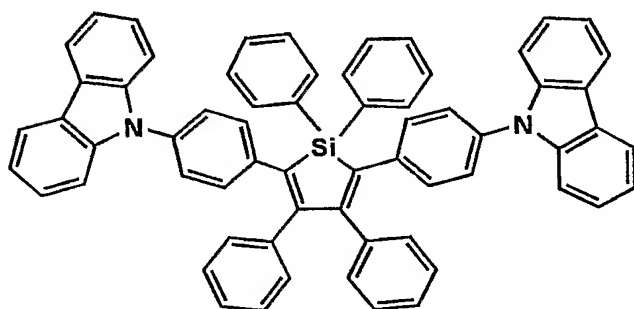
5-1



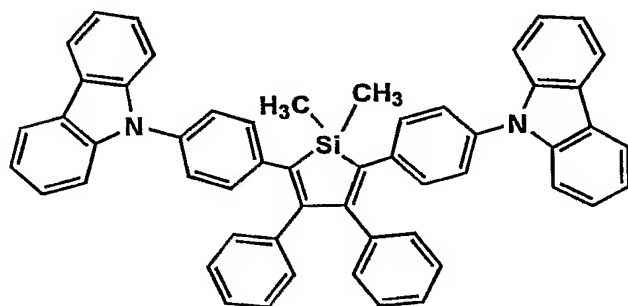
5-2



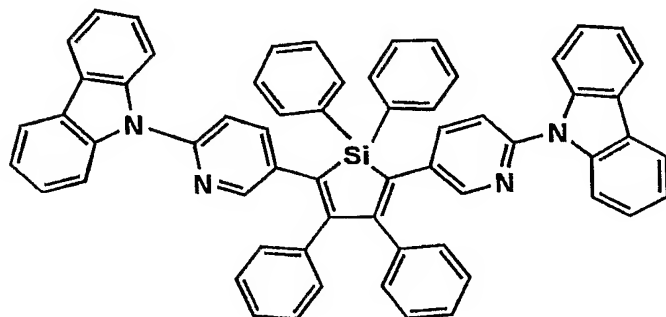
5-3



5-4



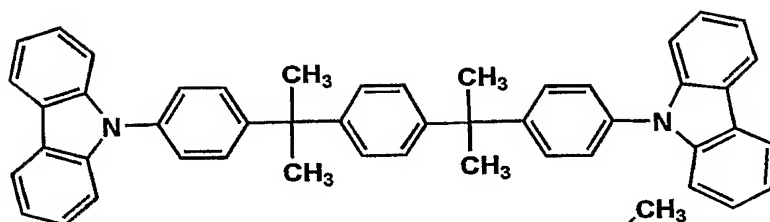
5-5



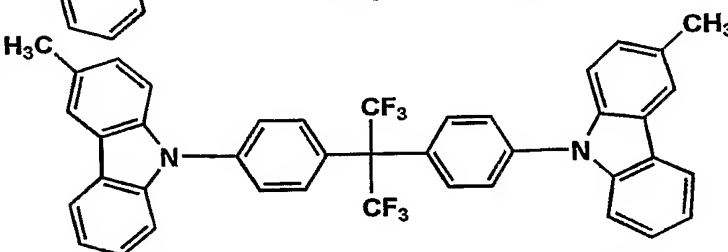
## 【0196】

## 【化 47】

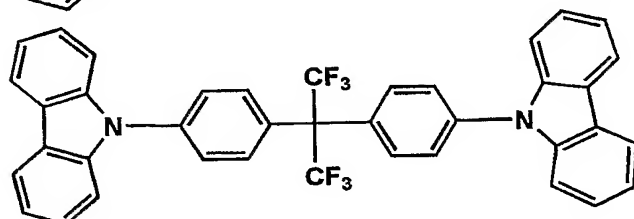
HA-1



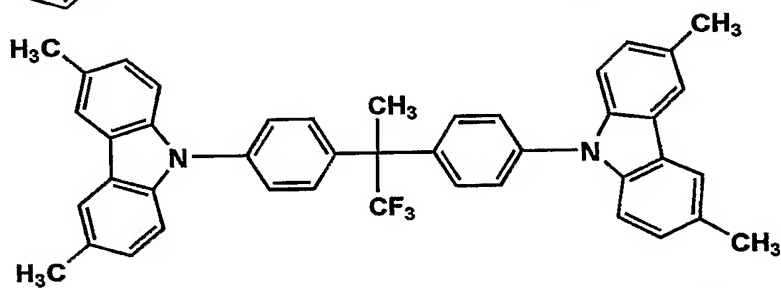
HA-2



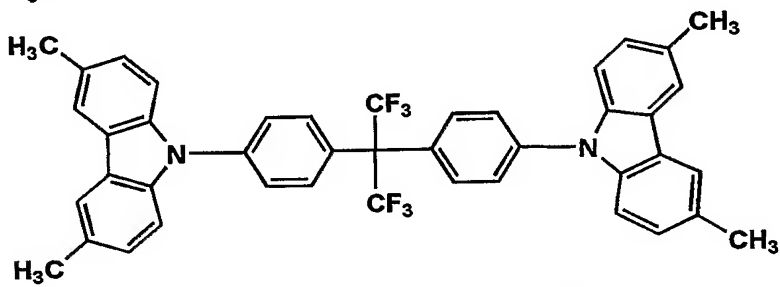
HA-3



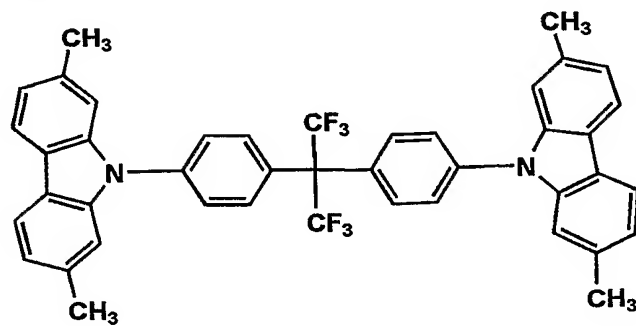
HA-4



HA-5



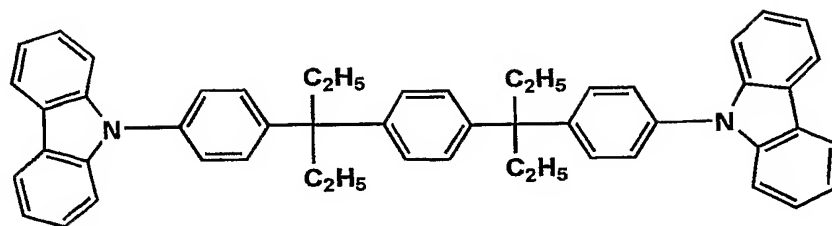
HA-6



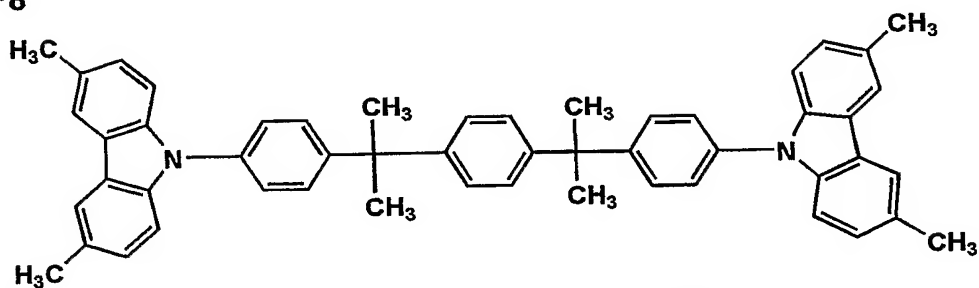
【0197】

【化 48】

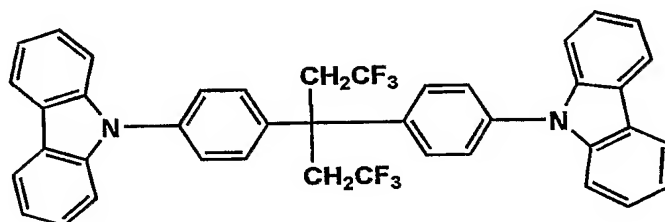
HA-7



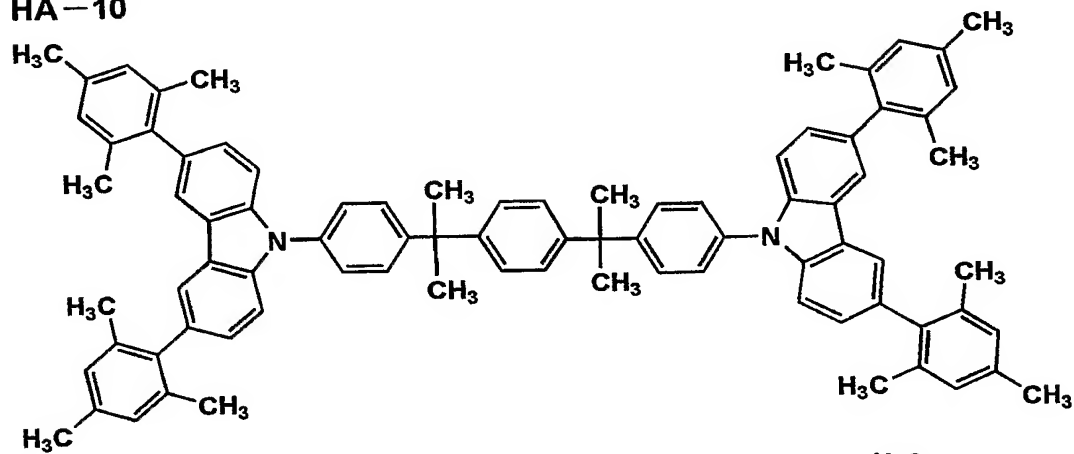
HA-8



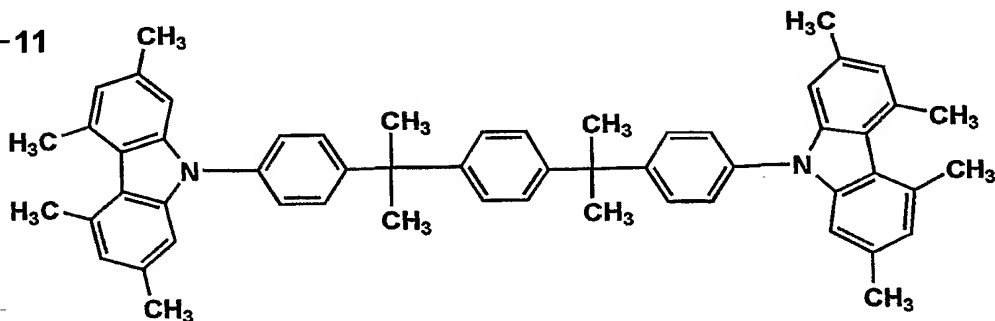
HA-9



HA-10



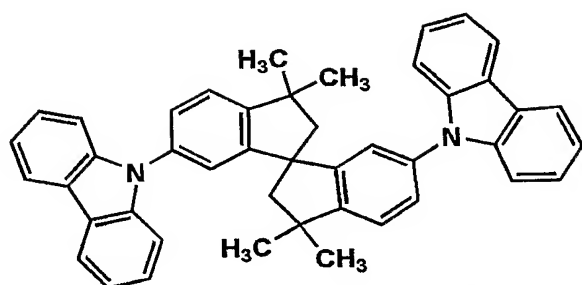
HA-11



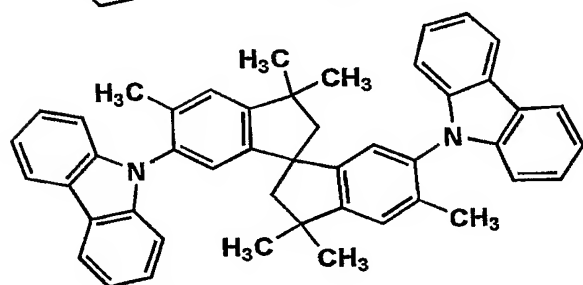
【0198】

【化 4 9】

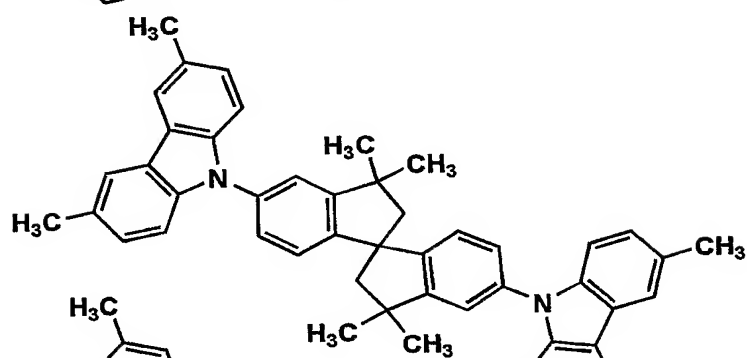
IA-1



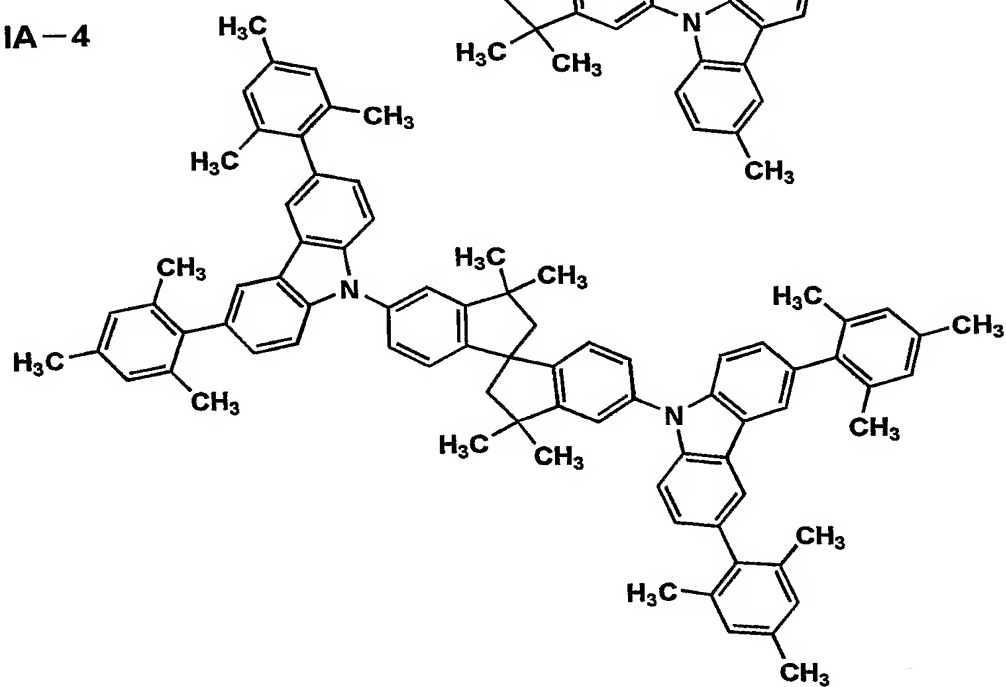
IA-2



IA-3



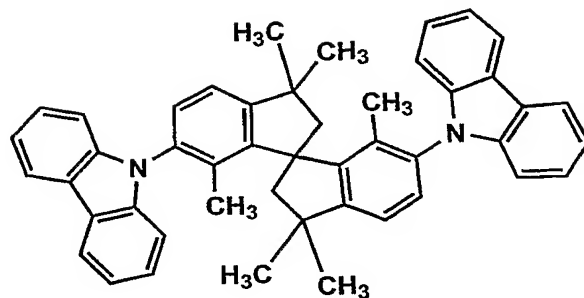
IA-4



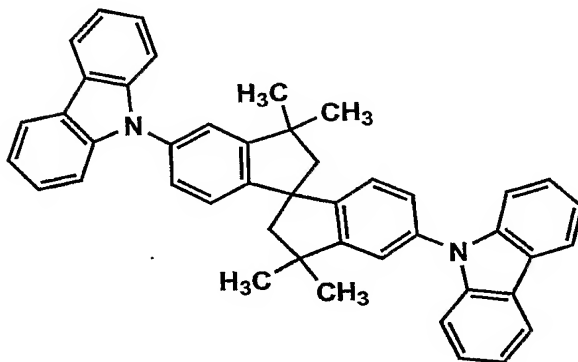
【0199】

【化 50】

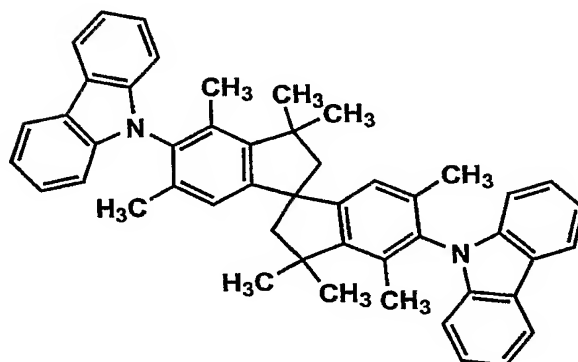
IA-5



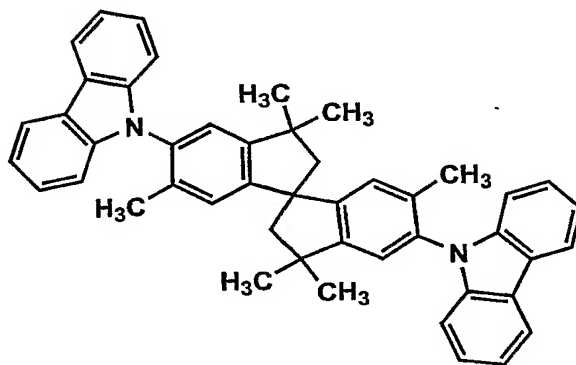
IA-6



IA-7



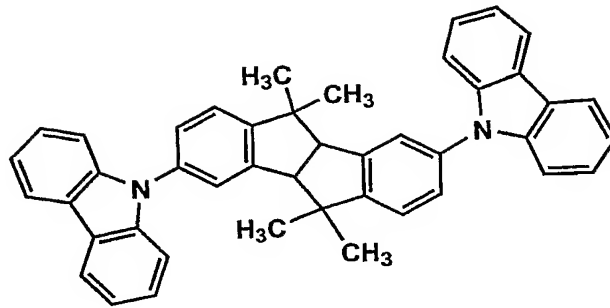
IA-8



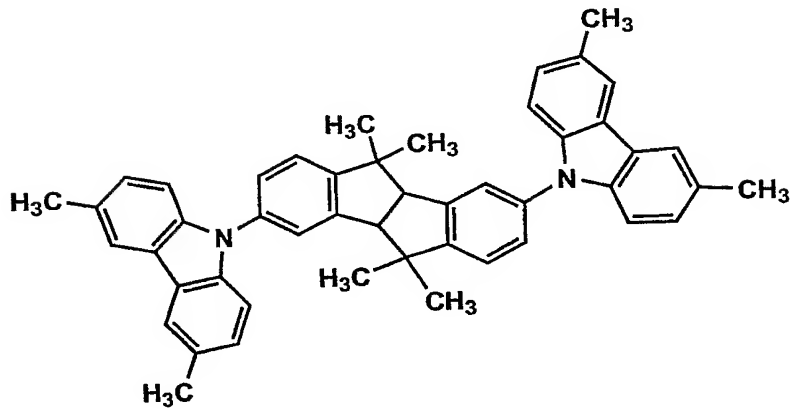
【0200】

【化51】

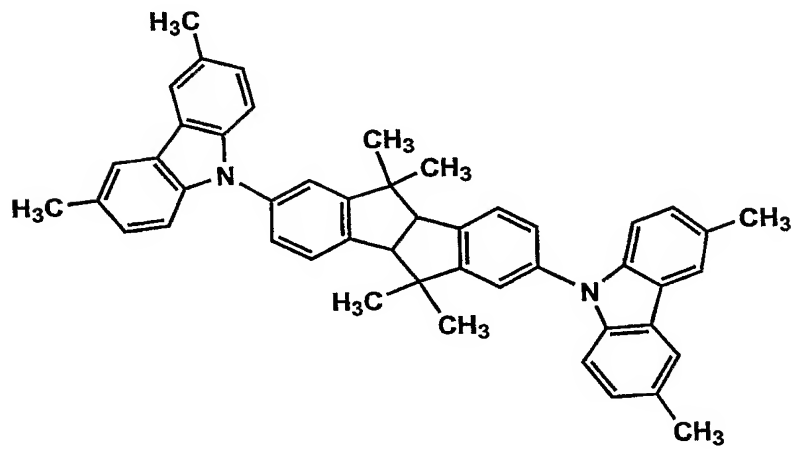
IA-9



IA-10



IA-11

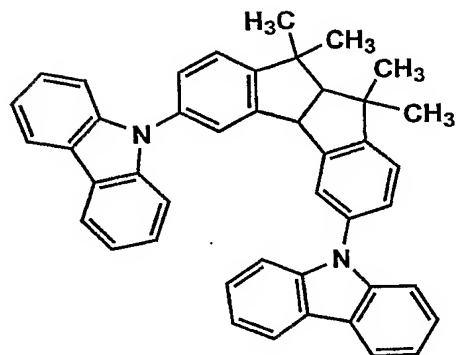


【0201】

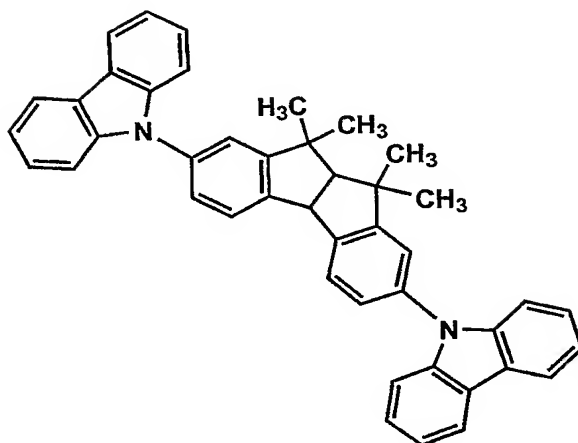


【化 5 2】

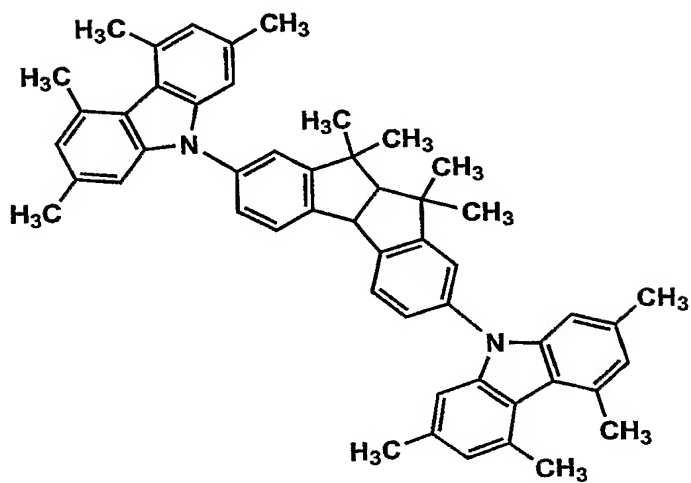
IA-12



IA-13



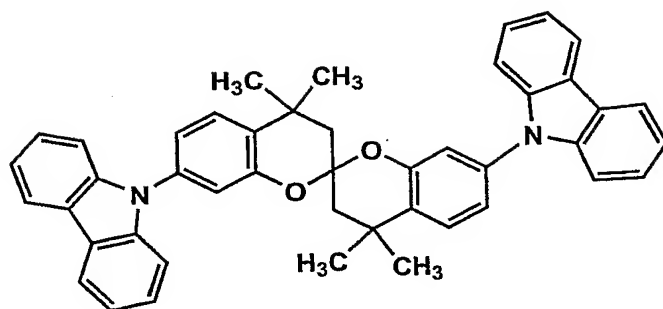
IA-14



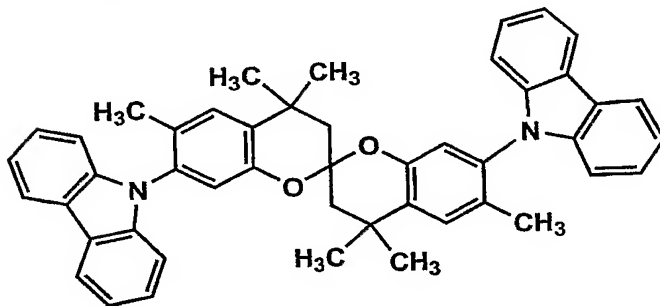
【0 2 0 2】

【化 5 3】

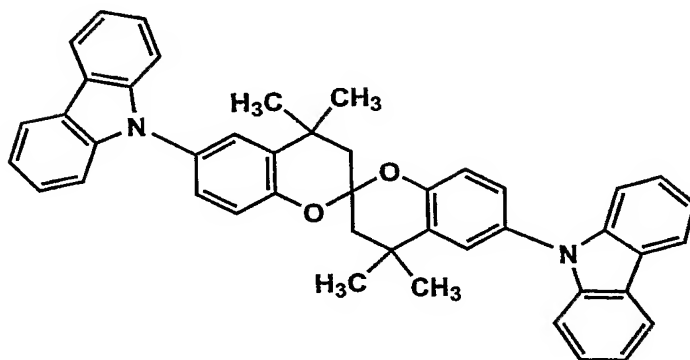
JA-1



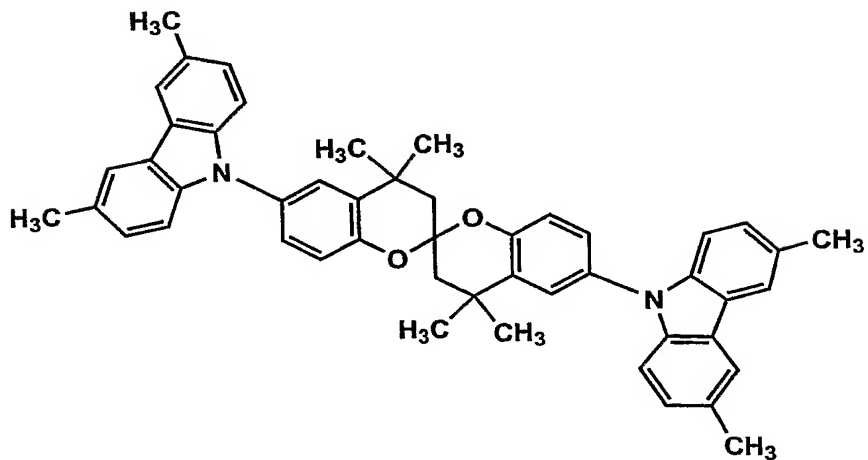
JA-2



JA-3



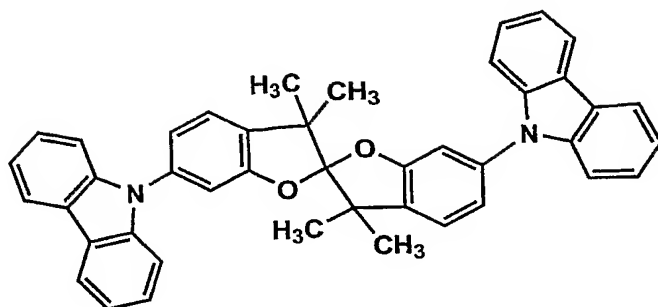
JA-4



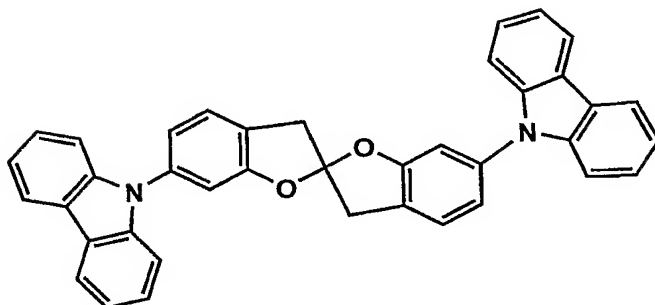
【0 2 0 3】

【化 5 4】

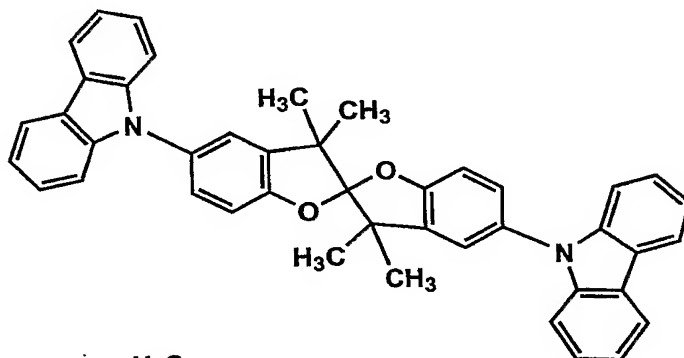
JA-5



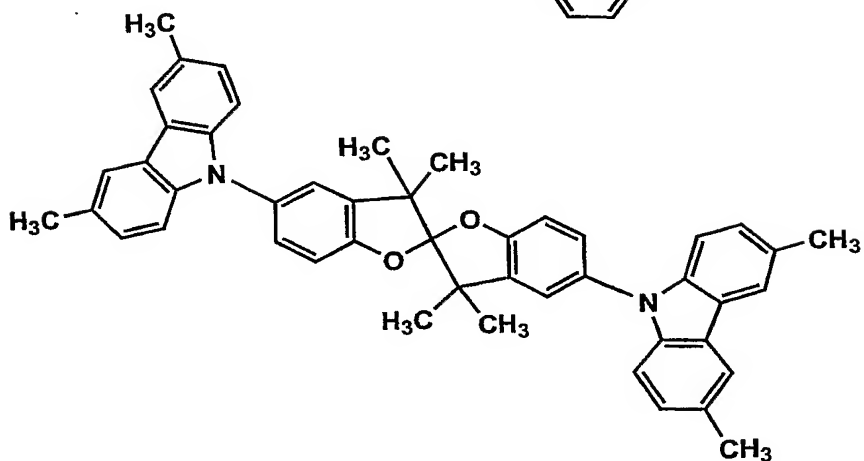
JA-6



JA-7



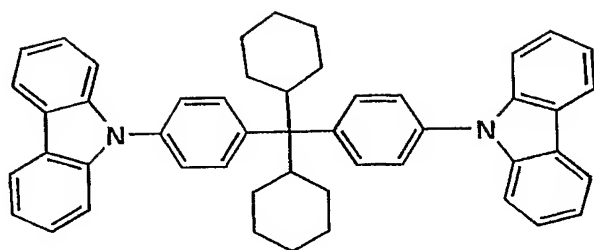
JA-8



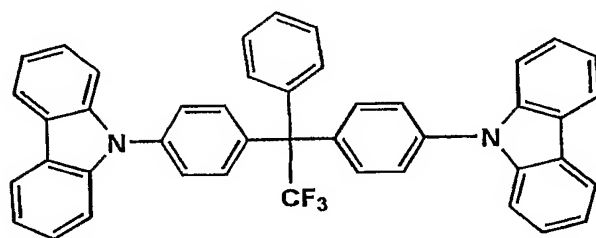
【0 2 0 4】

## 【化 5 5】

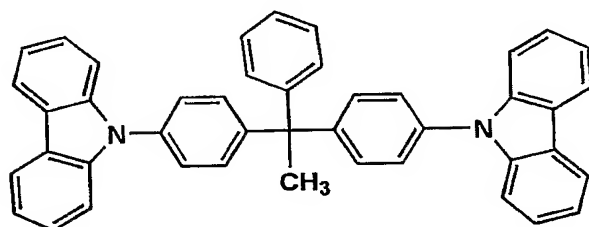
HC1



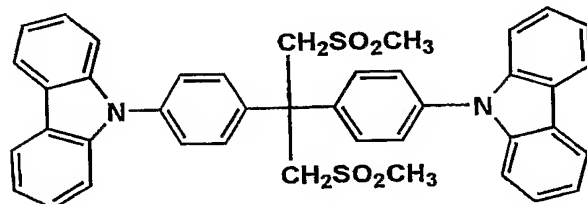
HC2



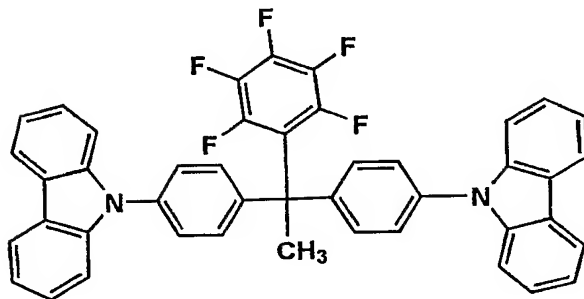
HC3



HC4



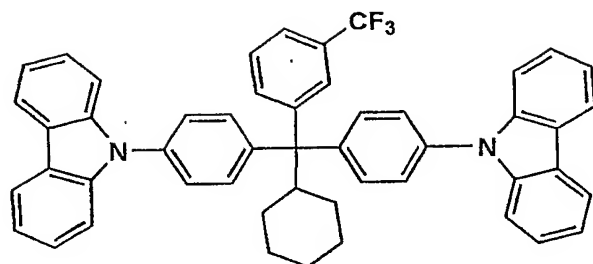
HC5



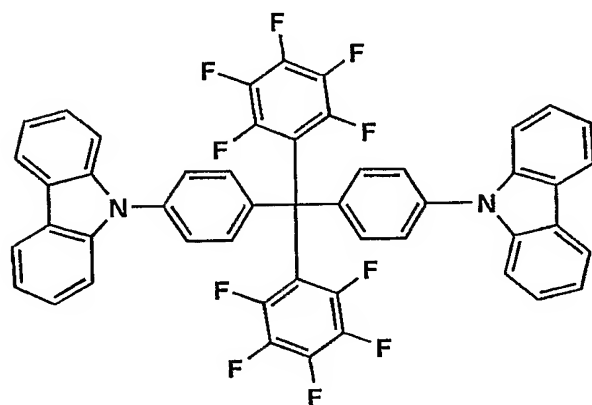
## 【0 2 0 5】

【化 56】

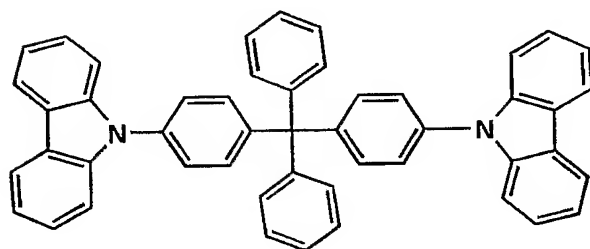
HC6



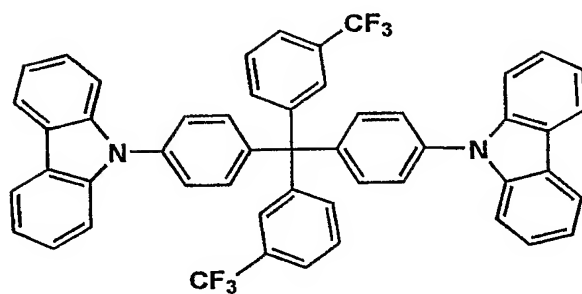
HC7



HC8



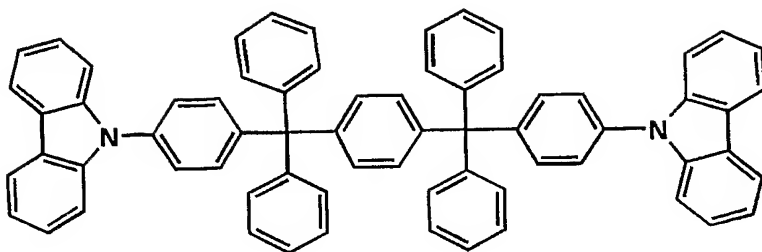
HC9



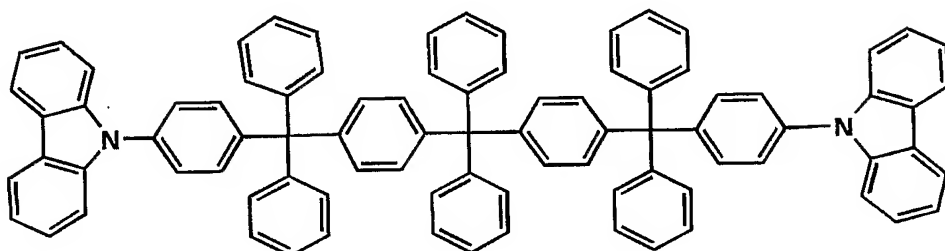
【0206】

## 【化 57】

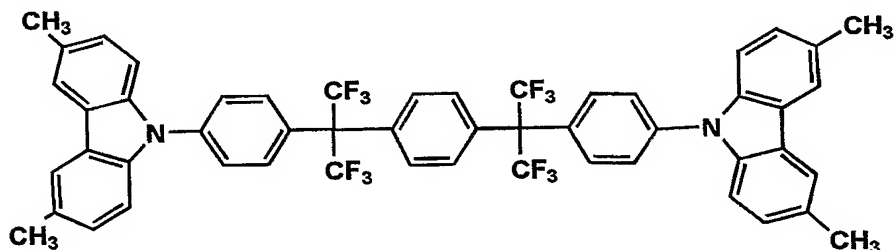
HC10



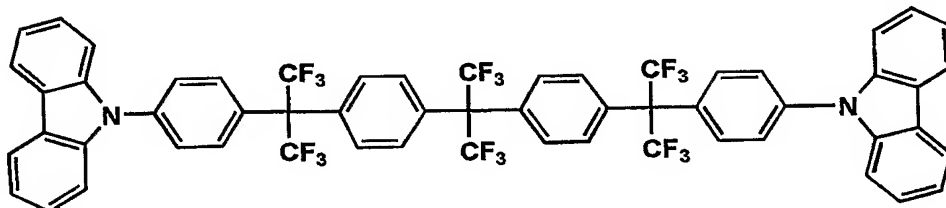
HC11



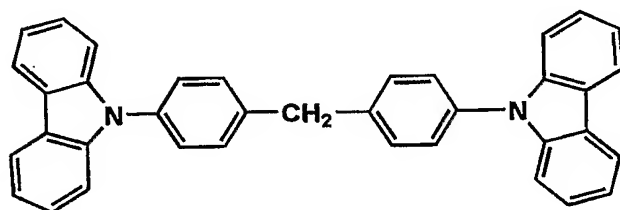
HC12



HC13



HC14



## 【0207】

《カルボリン誘導体及びカルボリン環類似の誘導体》

また、本発明に係る発光層に、カルボリン誘導体、カルボリン環を構成する炭化水素環の炭素原子の少なくとも一つが窒素原子で置換されている環構造を有する誘導体を含むことにより、更に、高発光輝度、長寿命の素子を得ることが出来る。

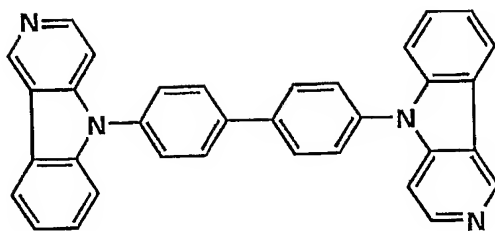
## 【0208】

以下、前記カルボリン誘導体またはカルボリン環を構成する炭化水素環の炭素原子の少なくとも一つが窒素原子で置換されている環構造を有する誘導体の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

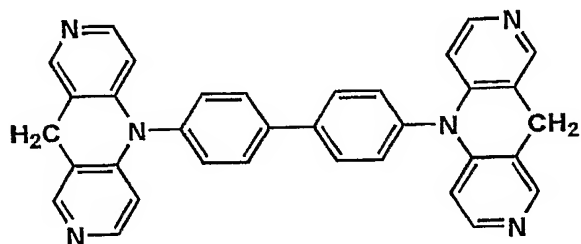
## 【0209】

## 【化 58】

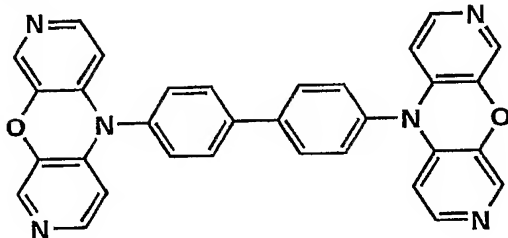
60



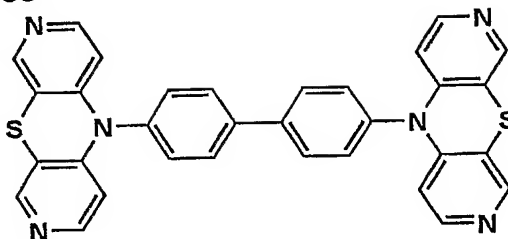
61



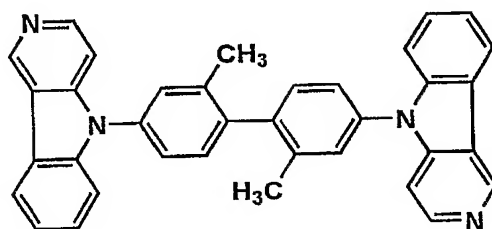
62



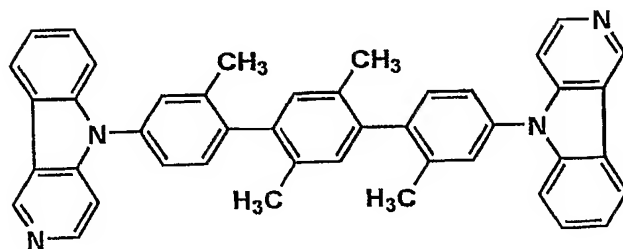
63



64



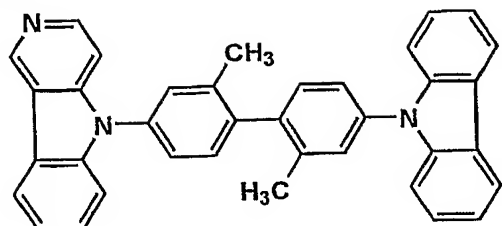
65



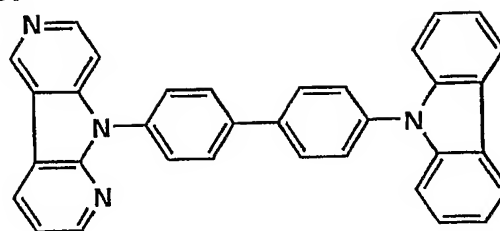
## 【0210】

【化 59】

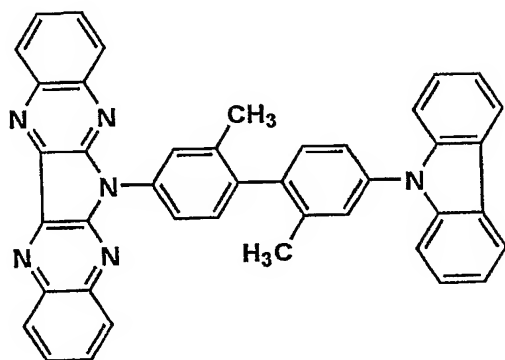
66



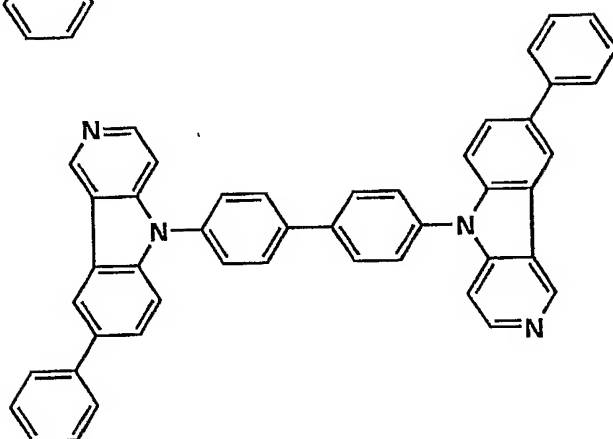
67



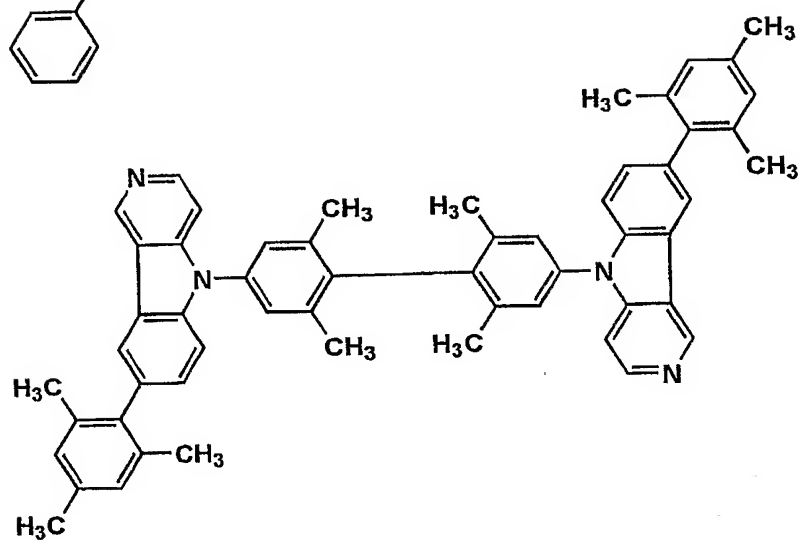
68



69



70

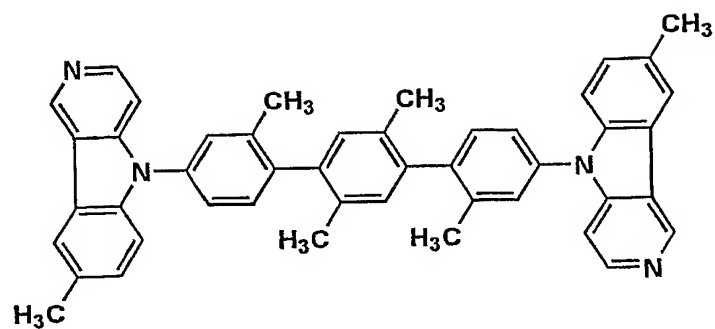


【0211】

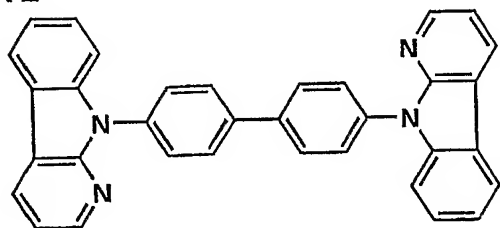


【化 60】

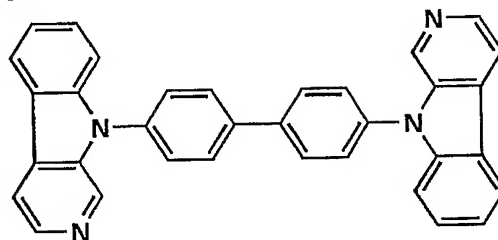
71



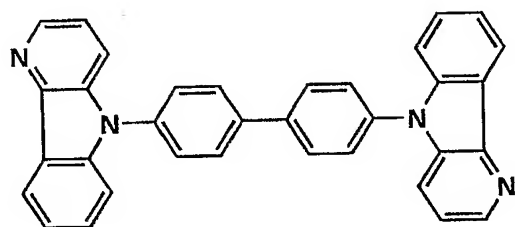
72



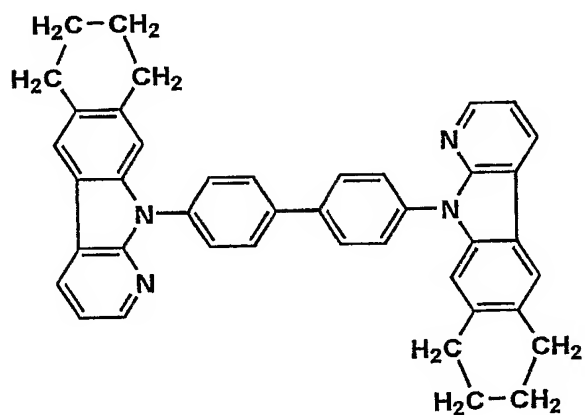
73



74



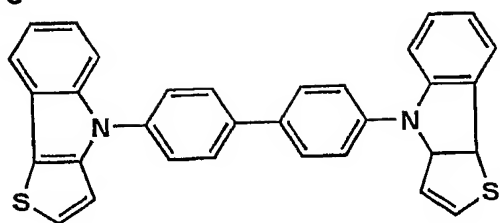
75



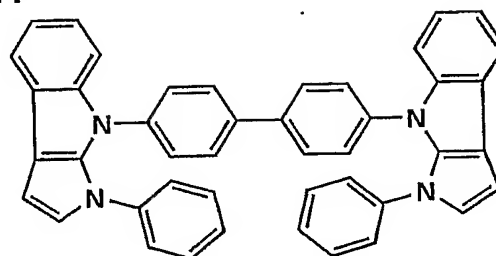
【0212】

【化 6 1】

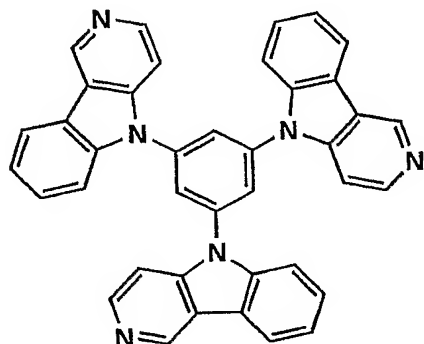
76



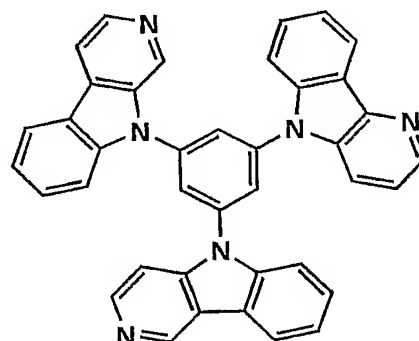
77



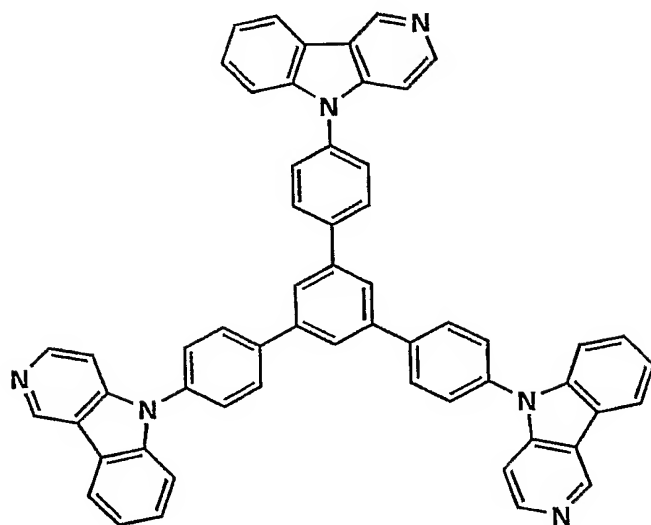
78



79



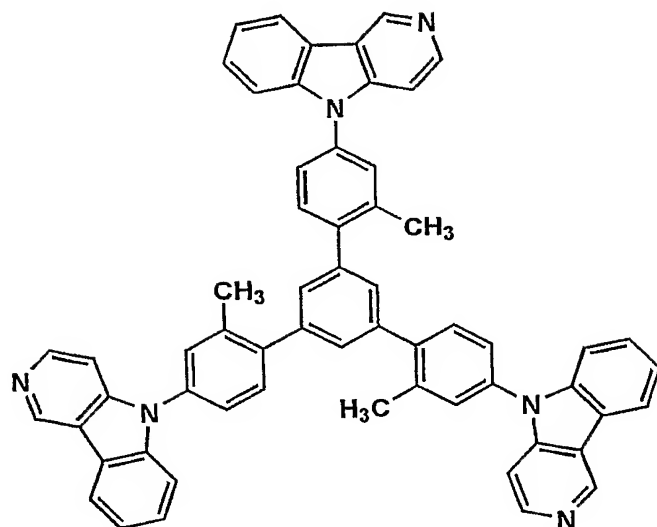
80



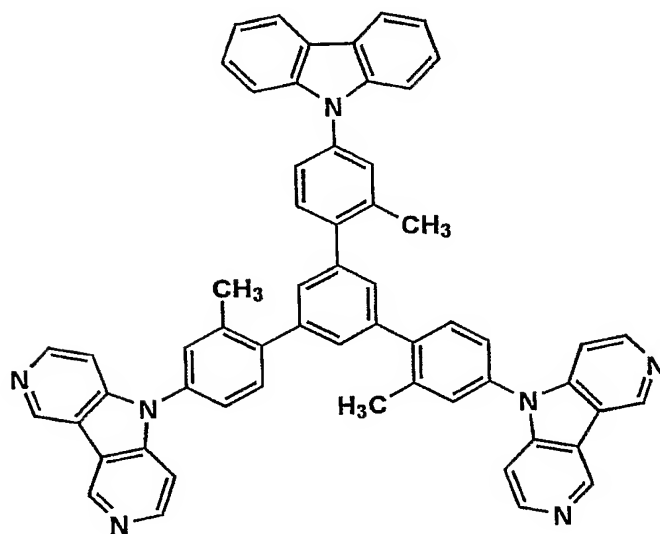
【0 2 1 3】

【化 6 2】

81



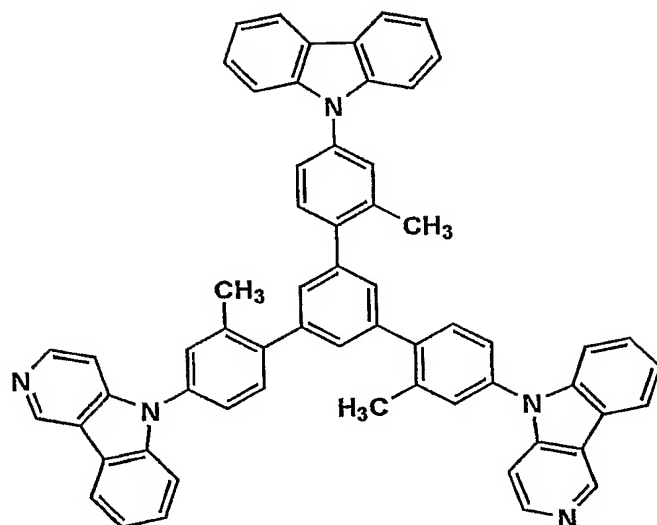
82



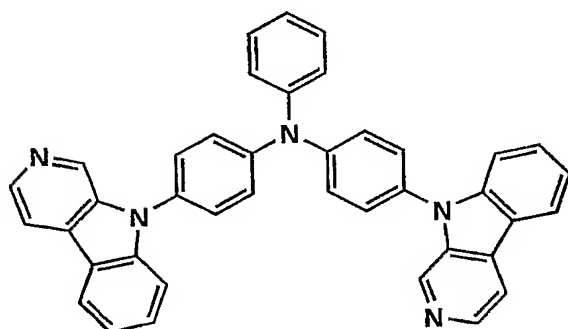
【0 2 1 4】

【化 6 3】

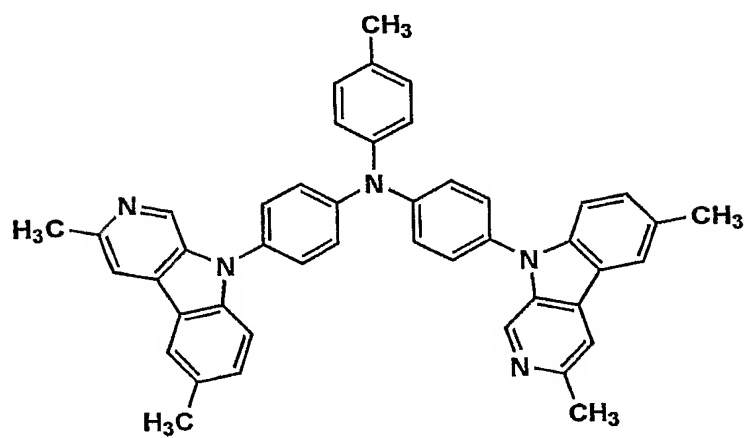
83



84



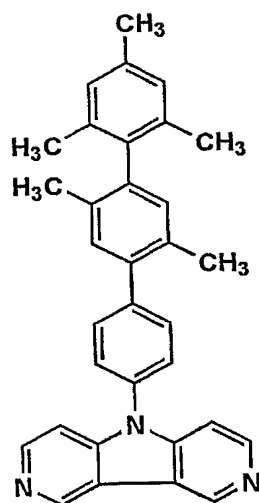
85



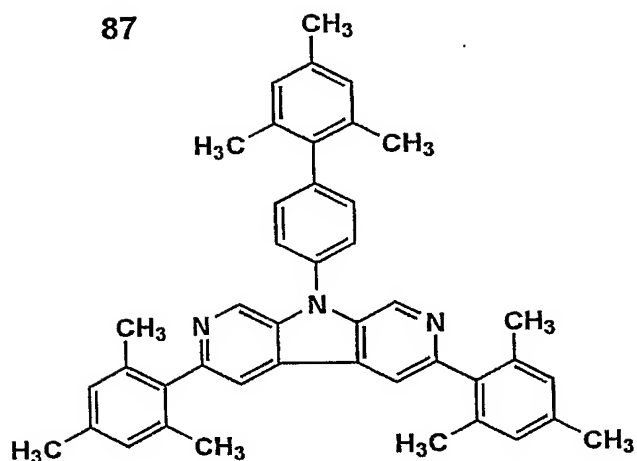
【0 2 1 5】

【化 6 4】

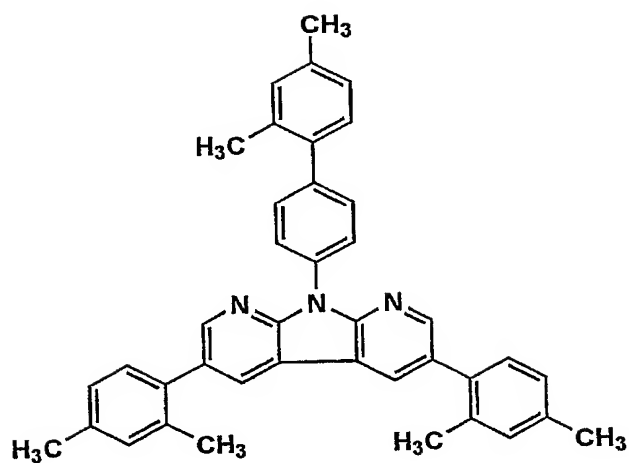
86



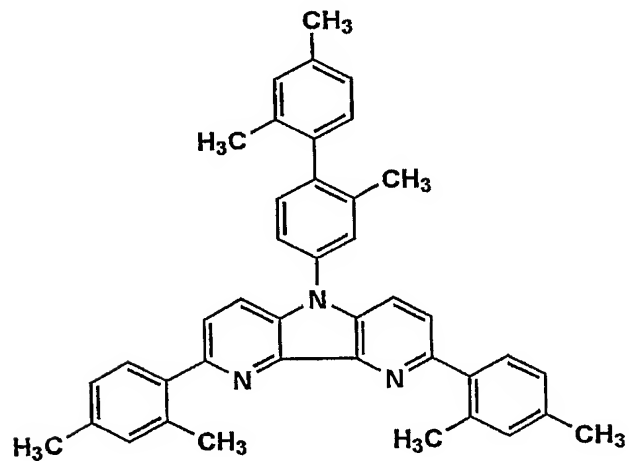
87



88



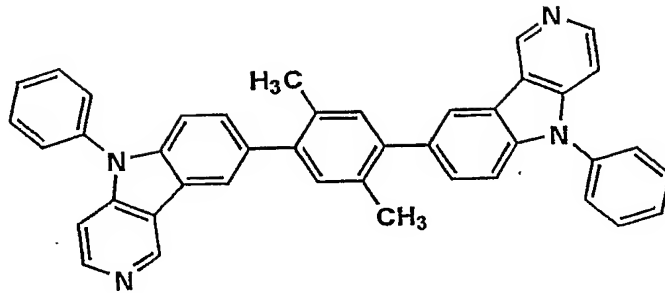
89



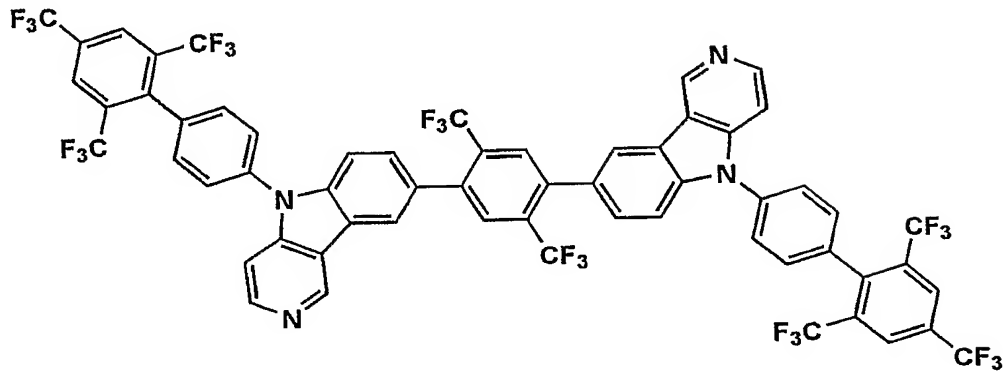
【0 2 1 6】

【化 65】

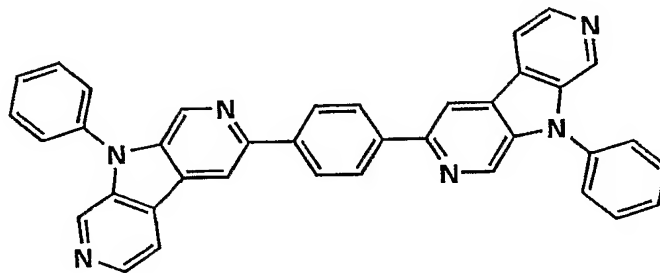
90



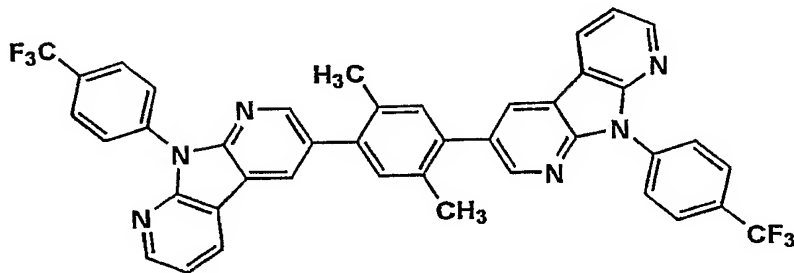
91



92

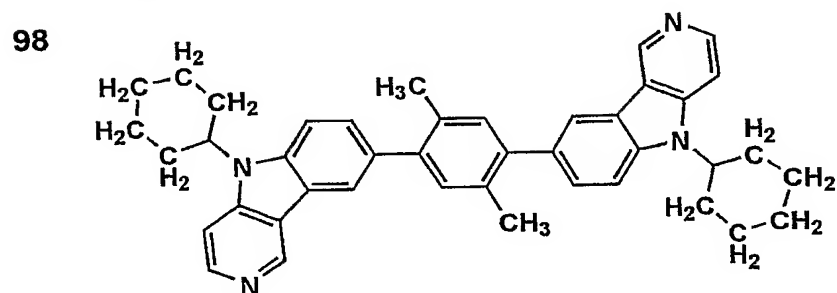
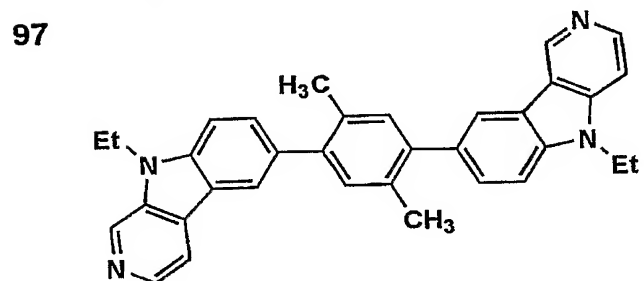
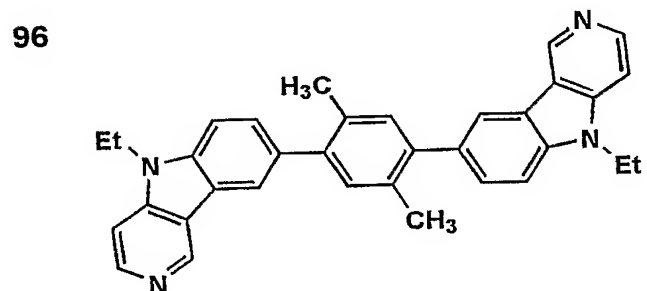
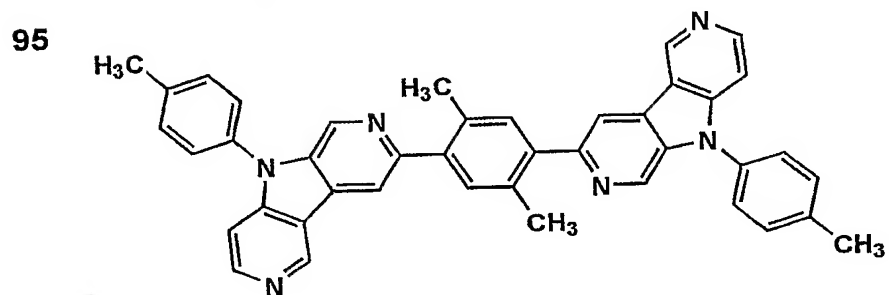
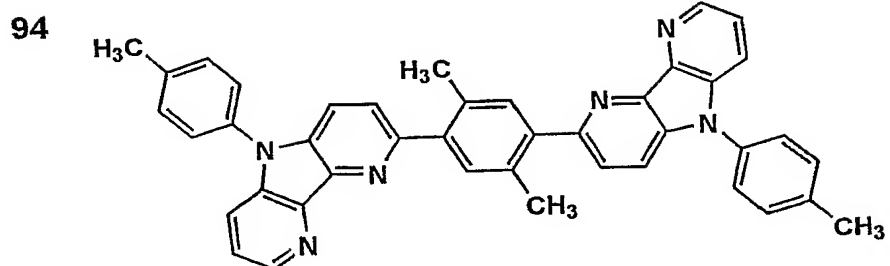


93



【0217】

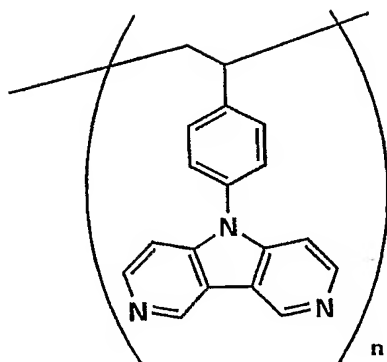
【化 6 6】



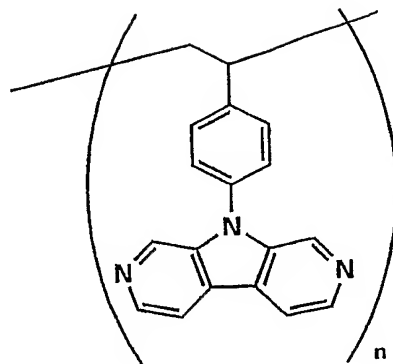
【0218】

## 【化 67】

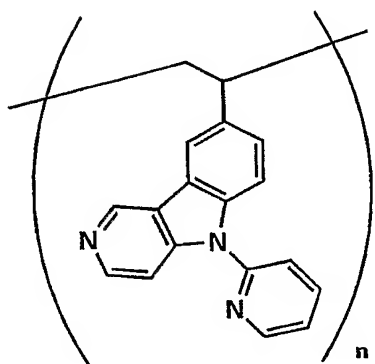
99



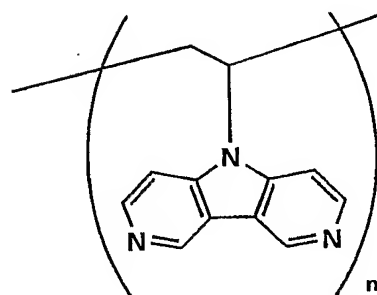
100



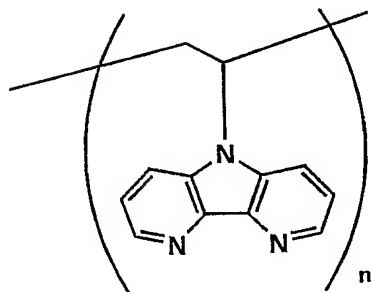
101



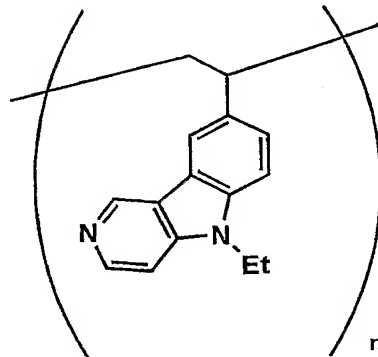
102



103



104



## 【0219】

本発明に係る発光層は、上記化合物を、例えば真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法などの公知の薄膜化法により製膜して形成することができる。発光層としての膜厚は、特に制限はないが、通常は5 nm～5 μmの範囲で選ばれる。この発光層は、これらの発光材料一種又は二種以上からなる一層構造であってもよいし、あるいは、同一組成又は異種組成の複数層からなる積層構造であってもよい。

## 【0220】

また、この発光層は、特開昭57-51781号公報に記載されているように、樹脂などの結着材と共に上記発光材料を溶剤に溶かして溶液としたのち、これをスピンコート法などにより薄膜化して形成することができる。このようにして形成された発光層の膜厚については、特に制限はなく、状況に応じて適宜選択することができるが、通常は5 nm～5 μmの範囲である。

## 【0221】

《阻止層（電子阻止層、正孔阻止層）》



本発明に係る阻止層（例えば、電子阻止層、正孔阻止層）について説明する。

【0222】

本発明に係る阻止層の膜厚としては好ましくは3 nm～100 nmであり、更に好ましくは5 nm～30 nmである。

【0223】

《正孔阻止層》

正孔阻止層とは広い意味では電子輸送層の機能を有し、電子を輸送する機能を有しつつ正孔を輸送する能力が著しく小さい材料からなり、電子を輸送しつつ正孔を阻止することで電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。

【0224】

本発明においては、発光層に隣接する隣接層、例えば、正孔阻止層、電子阻止層等に、本発明に係る白金錯体、オルトメタル化錯体、前記一般式(1)～(9)で各々表されるオルトメタル化白金錯体または前記オルトメタル化白金錯体の互変異生体を正孔阻止層に好ましく用いることが出来る。

【0225】

上記の白金錯体、オルトメタル化錯体、前記一般式(1)～(9)で各々表されるオルトメタル化白金錯体または前記オルトメタル化白金錯体の互変異生体を正孔阻止層、電子阻止層に含有させる場合、前記白金錯体を層として100質量%の状態で含有させてもよいし、他の有機化合物等と混合してもよい。

【0226】

正孔阻止層としては、例えば特開平11-204258号公報、同11-204359号公報、及び「有機EL素子とその工業化最前線(1998年11月30日 エヌ・ティー・エス社発行)」の237頁等に記載の正孔阻止(ホールブロック)層等を本発明に係る正孔阻止層として適用可能である。また、後述する電子輸送層の構成を必要に応じて、本発明に係る正孔阻止層として用いることが出来る。

【0227】

本発明に係る正孔阻止層は、上記のカルボリン誘導体または該カルボリン誘導体のカルボリン環を構成する炭化水素環の炭素原子の少なくとも一つが窒素原子で置換されている環構造を有する誘導体を含有することが好ましい。

【0228】

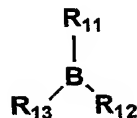
《ボロン誘導体》

また、本発明に係る正孔阻止層には、ボロン誘導体が含まれることが好ましく、更に好ましくは、下記一般式(12)で表されるボロン誘導体が好ましい。

【0229】

【化68】

一般式(12)



【0230】

一般式(12)において、Bはホウ素原子を表し、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>およびR<sub>13</sub>は、各々置換基を表す。但し、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>およびR<sub>13</sub>の少なくとも一つは、アリール基または芳香族複素環基を表す。

【0231】

一般式(12)において、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>で表される置換基は、前記一般式(1)において、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>で、各々表される置換基と同義である。

【0232】

一般式 (12) において、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$ で表されるアリール基としては、例えば、フェニル基、p-クロロフェニル基、メシチル基、トリル基、キシリル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基等が挙げられる。

【0233】

一般式 (12) において、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ および $R_{13}$ で表される芳香族複素環基としては、例えば、フリル基、チエニル基、ピリジル基、ピリダジニル基、ピリミジニル基、ピラジニル基、トリアジニル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、チアゾリル基、キナゾリニル基、カルバゾリル基、フタラジニル基等が挙げられる。

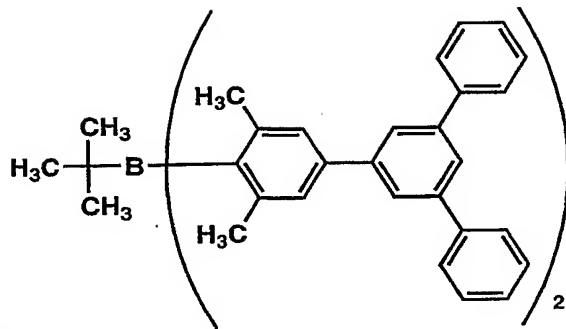
【0234】

以下、ボロン誘導体の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

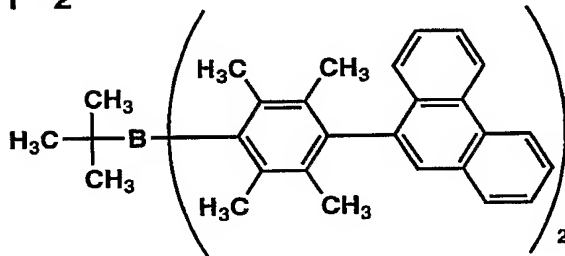
【0235】

【化 69】

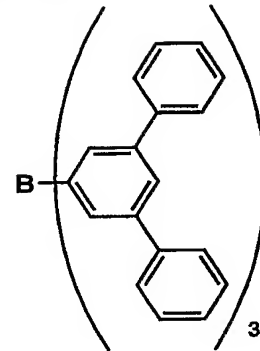
1-1



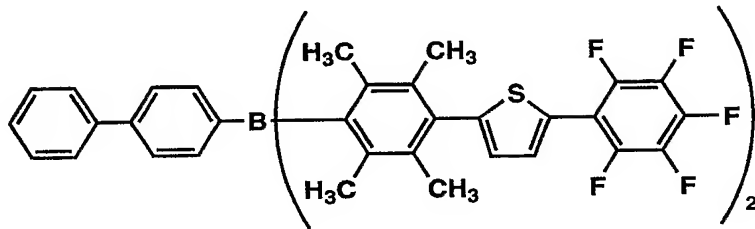
1-2



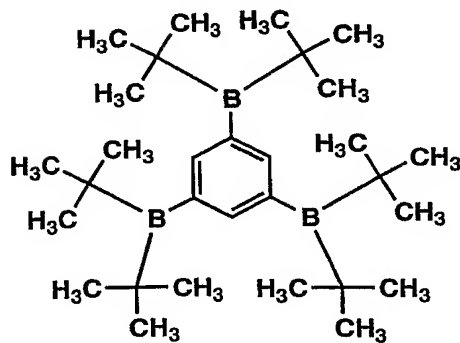
1-3



1-4



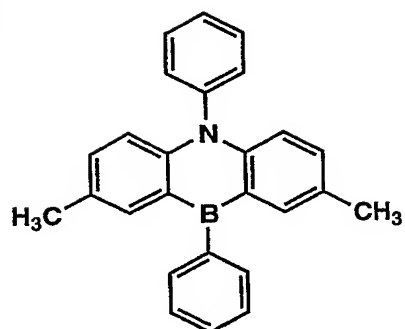
1-5



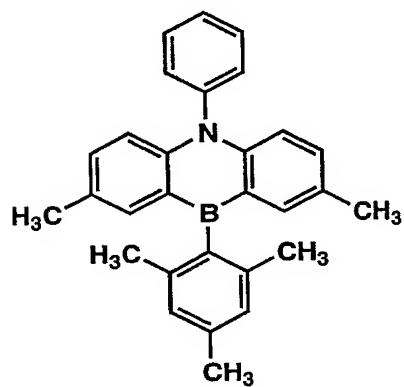
【 0 2 3 6 】

【化 70】

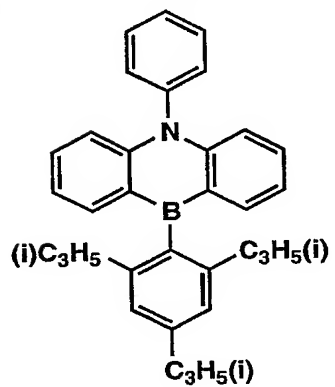
1-6



1-7



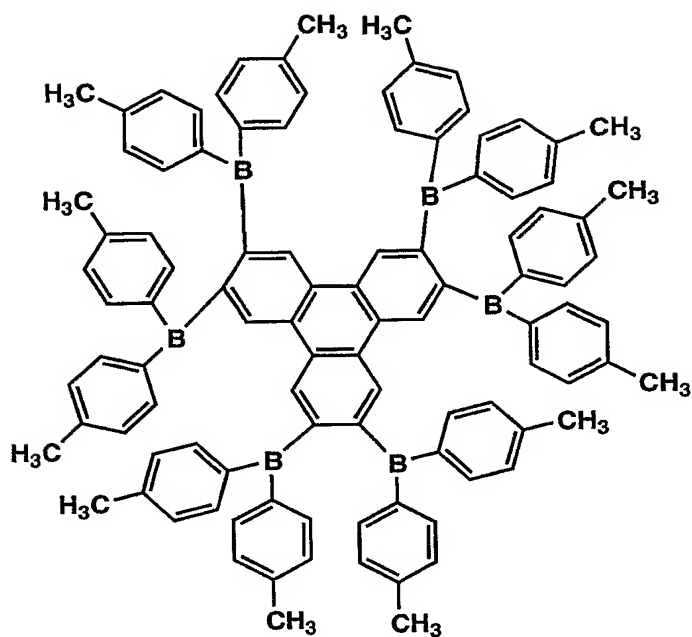
1-8



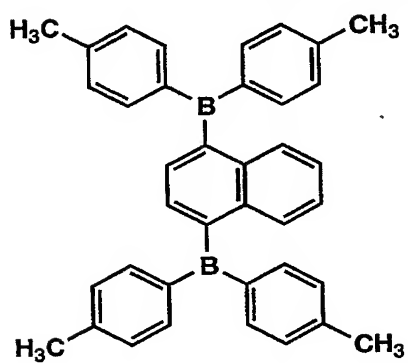
【0237】

【化 7 1】

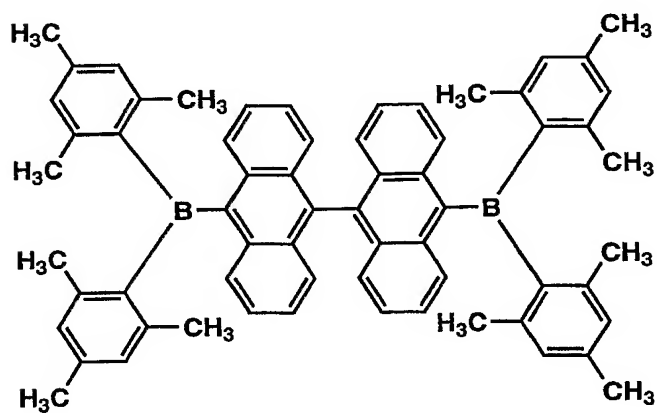
2-1



2-2



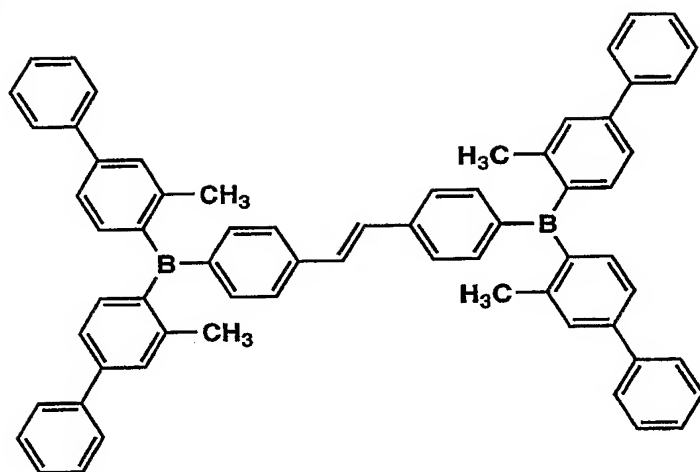
2-3



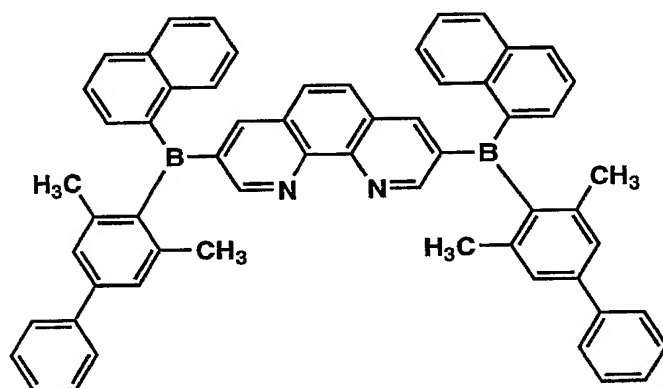
【0 2 3 8】

【化 7 2】

2-4



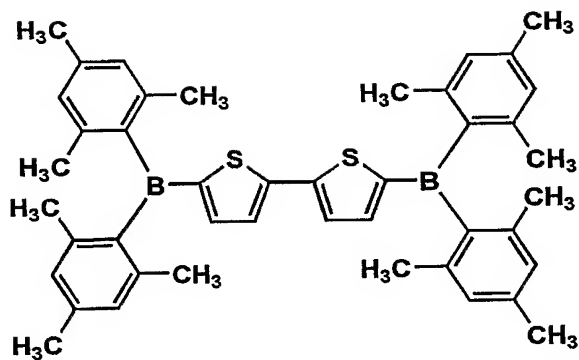
2-5



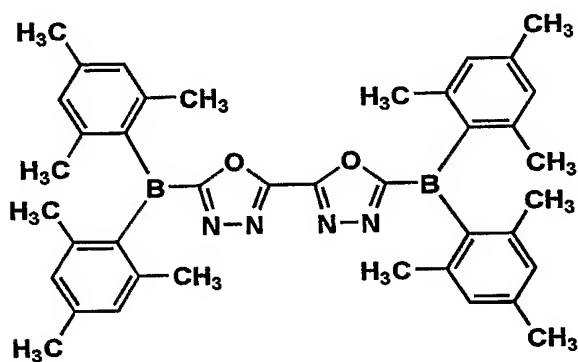
【0 2 3 9】

【化 73】

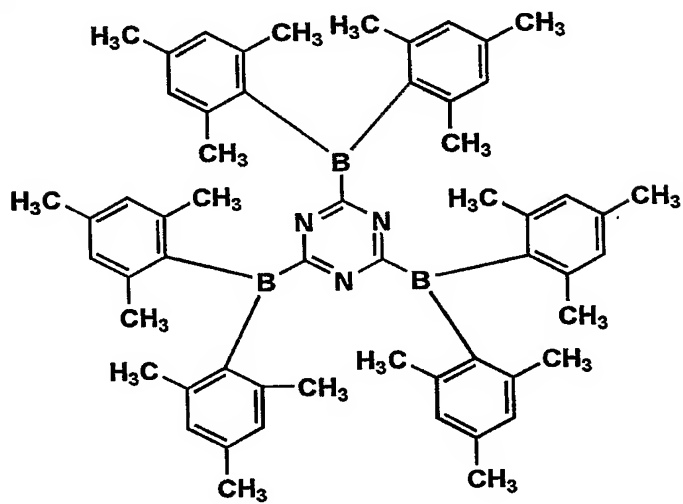
3-1



3-2



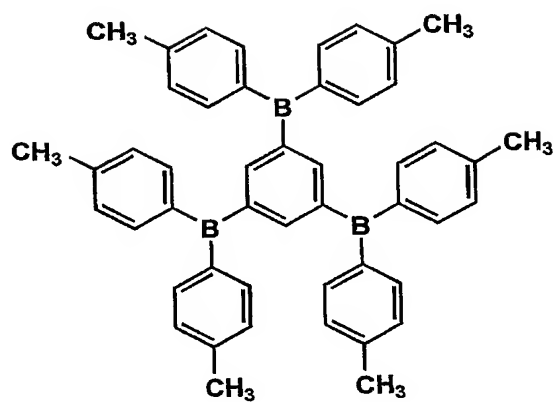
3-3



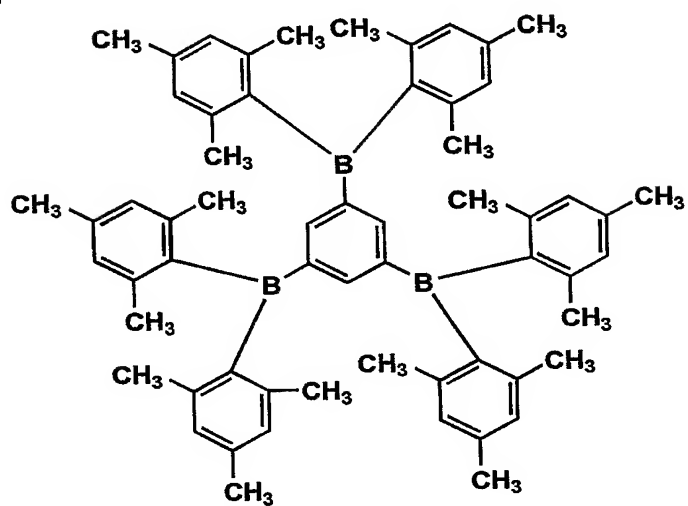
【0240】

【化 7 4】

4-1



4-2

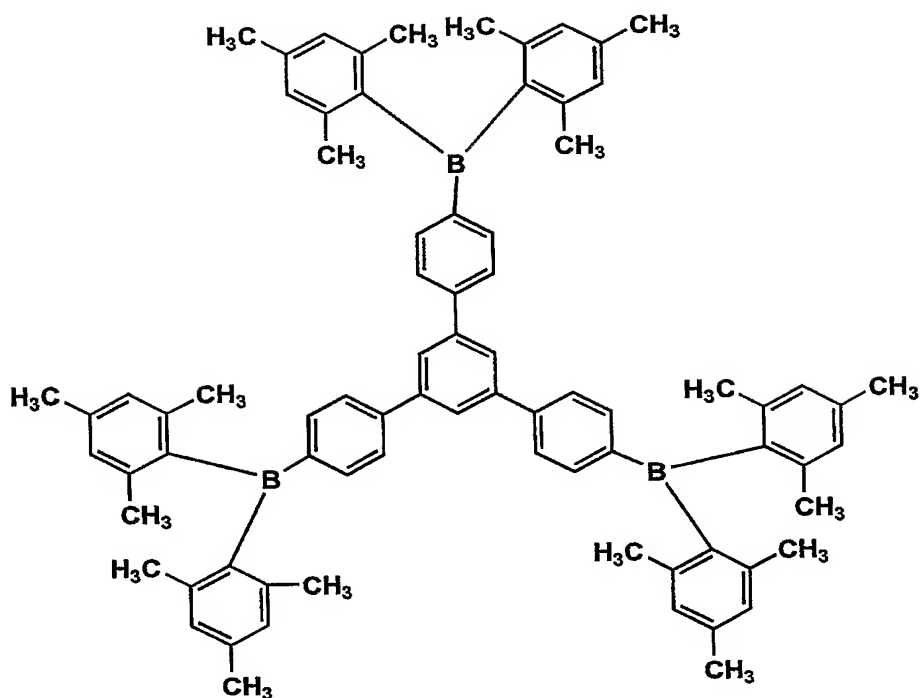


【0 2 4 1】

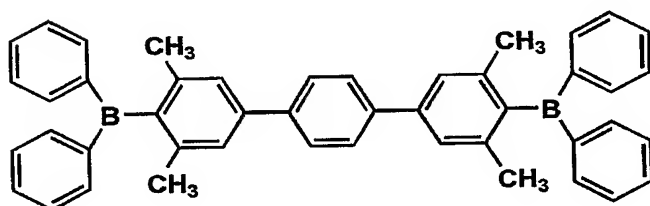


【化 7 5】

4-3



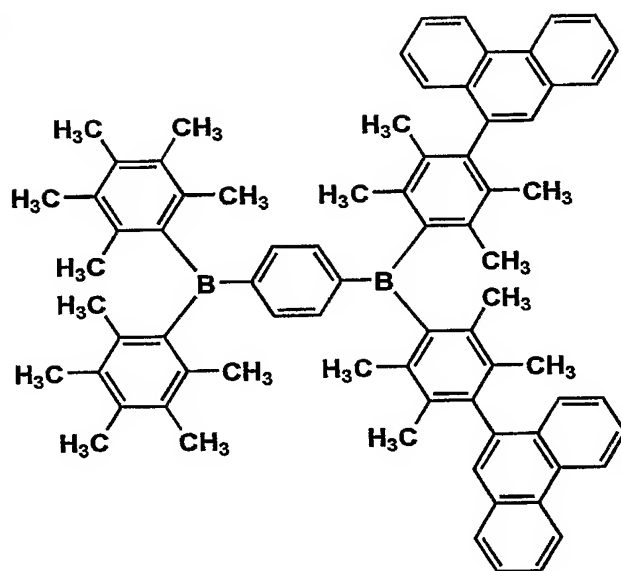
4-4



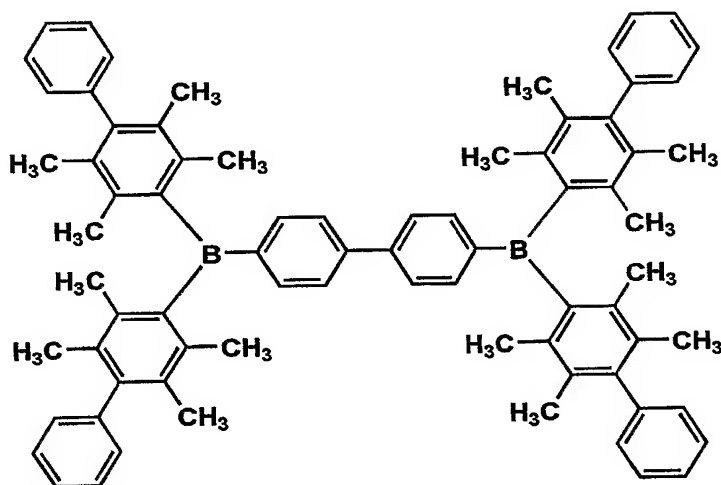
【 0 2 4 2 】

【化 7 6】

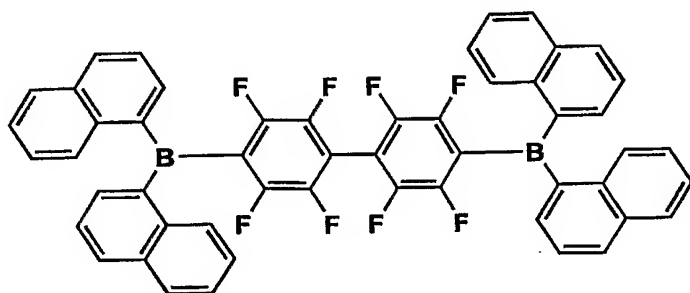
4-5



4-6



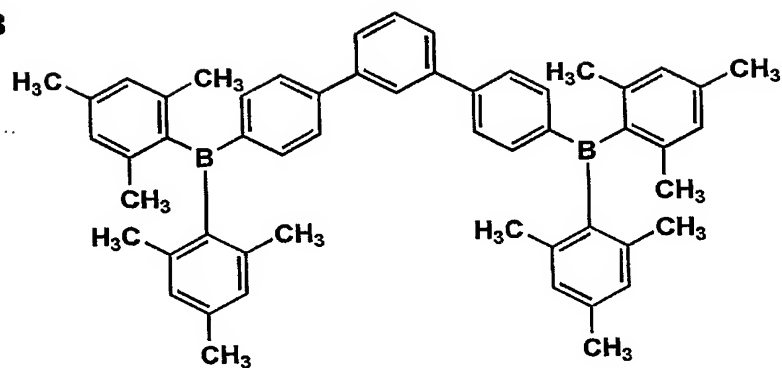
4-7



【 0 2 4 3 】

【化 77】

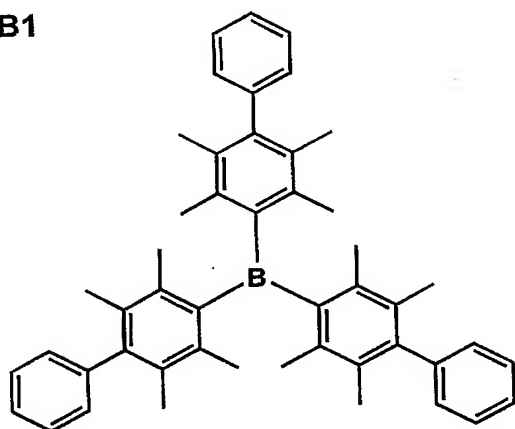
4-8



【0244】

【化 78】

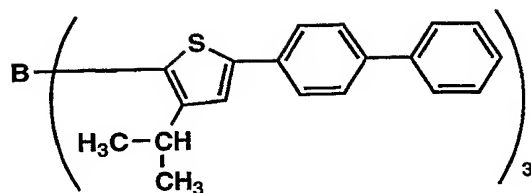
B1



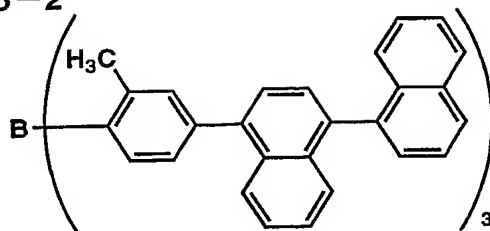
【0245】

【化 79】

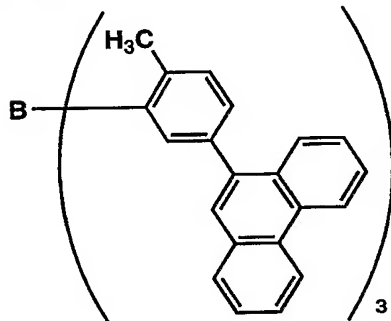
5-1



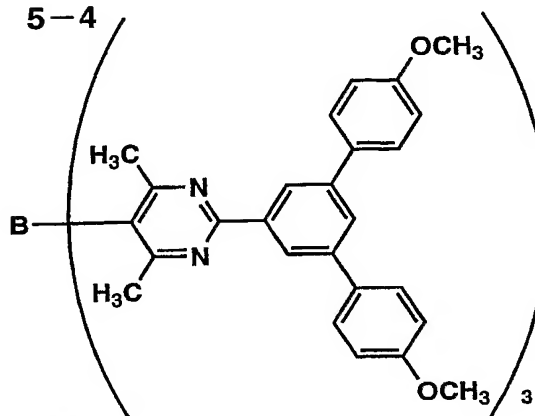
5-2



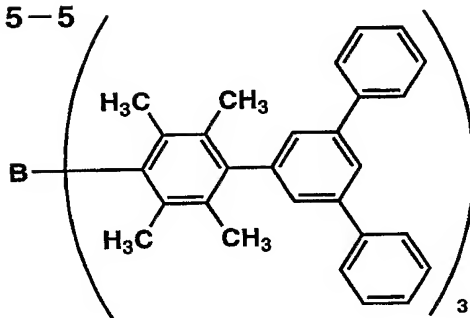
5-3



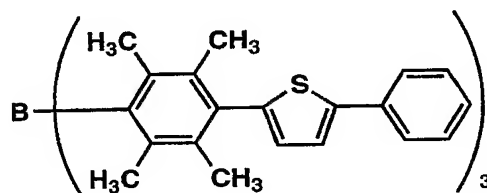
5-4



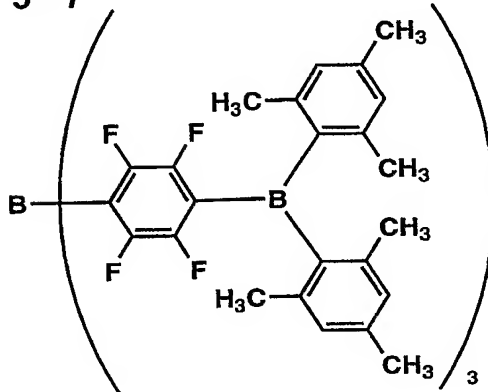
5-5



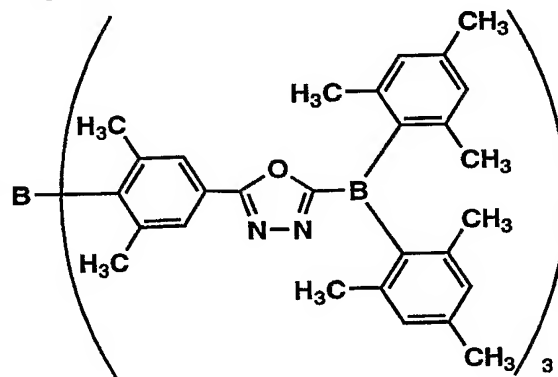
5-6



5-7



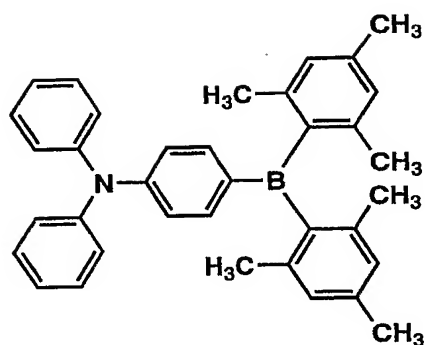
5-8



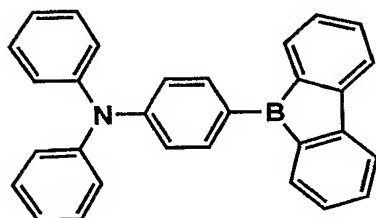
【0246】

【化 80】

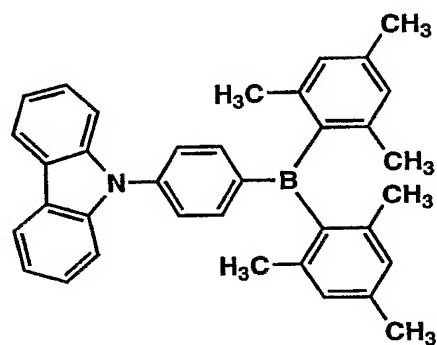
6-1



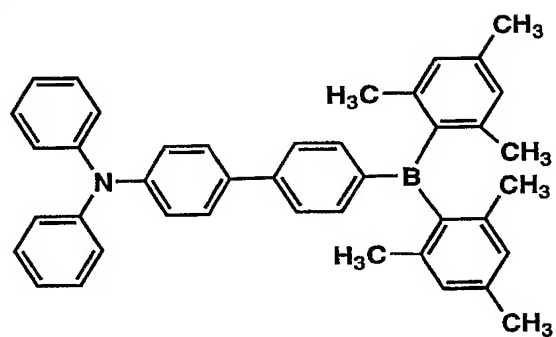
6-2



6-3



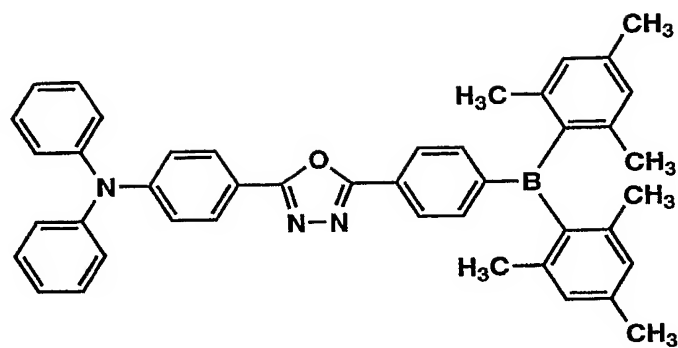
6-4



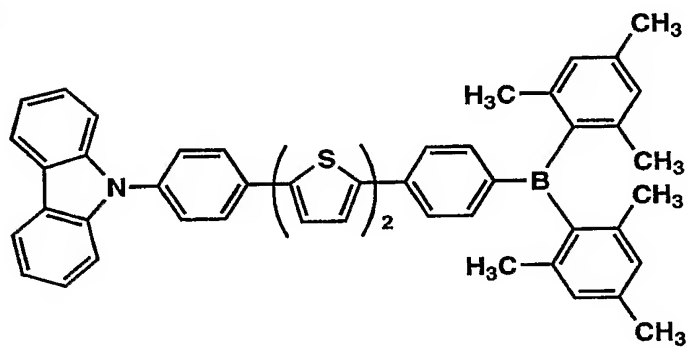
【0247】

【化 8 1】

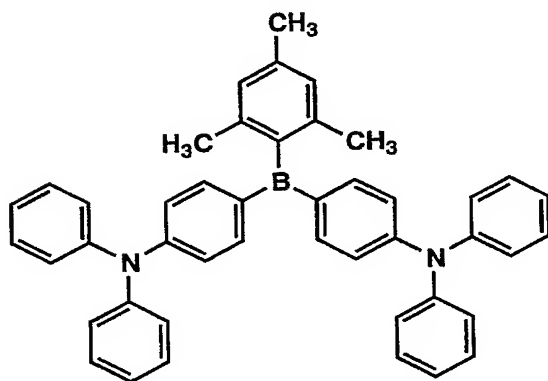
6-5



6-6



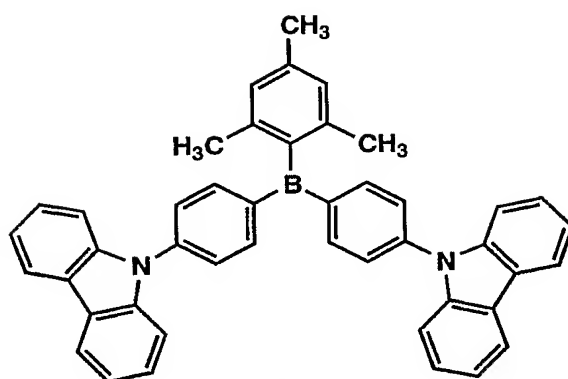
6-7



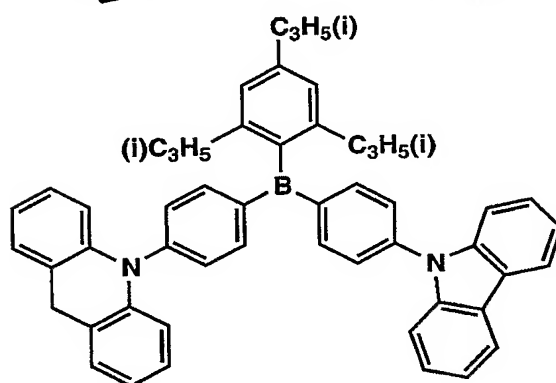
【0 2 4 8】

【化 8 2】

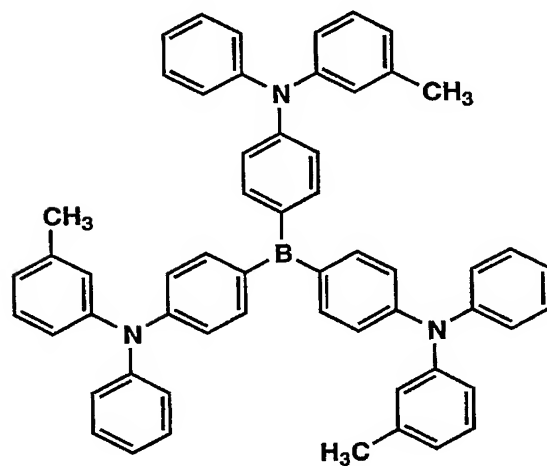
6-8



6-9



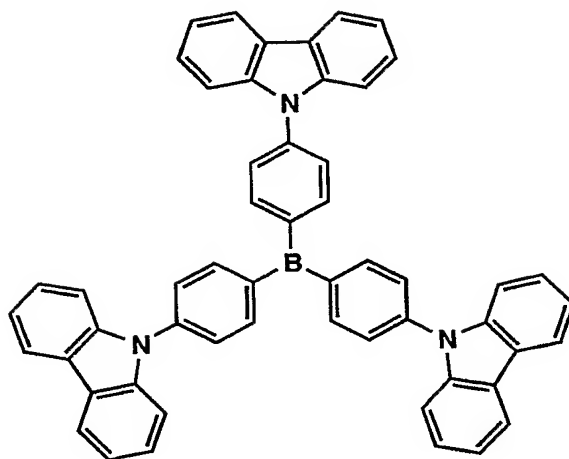
6-10



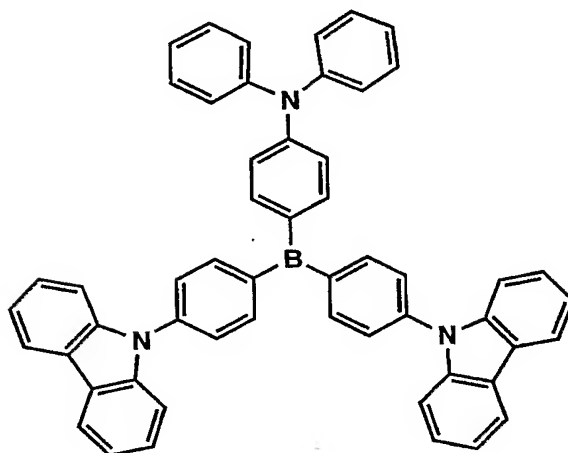
【0 2 4 9】

【化 8 3】

6-11



6-12

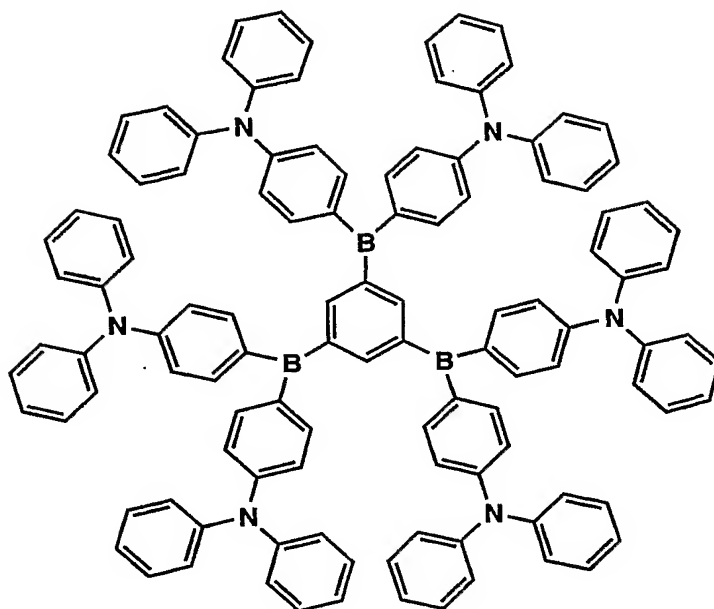


【0 2 5 0】

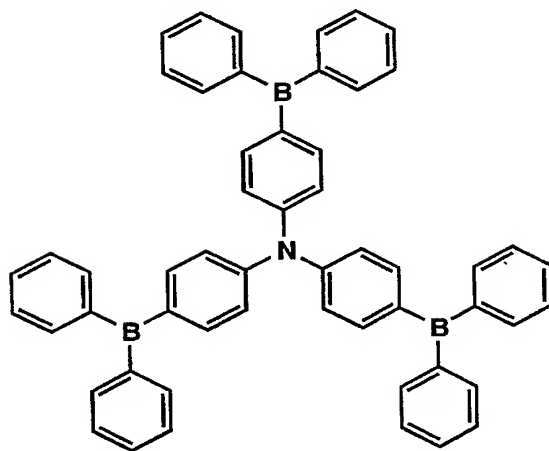


【化 8 4】

6-13



6-14



【0251】

《電子阻止層》

一方、電子阻止層とは広い意味では正孔輸送層の機能を有し、正孔を輸送する機能を有しつつ電子を輸送する能力が著しく小さい材料からなり、正孔を輸送しつつ電子を阻止することで電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。また、後述する正孔輸送層の構成を必要に応じて電子阻止層として用いることができる。

【0252】

また、本発明においては、発光層に隣接する隣接層、即ち、正孔阻止層、電子阻止層に、上記の本発明に係る白金錯体を用いることが好ましく、特に正孔阻止層に用いることが好ましい。

【0253】

《正孔輸送層》

正孔輸送層とは正孔を輸送する機能を有する材料を含み、広い意味で正孔注入層、電子阻止層も正孔輸送層に含まれる。正孔輸送層は単層もしくは複数層設けることができる。

【0254】

正孔輸送材料としては、特に制限はなく、従来、光導伝材料において、正孔の電荷注入

輸送材料として慣用されているものやEL素子の正孔注入層、正孔輸送層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

#### 【0255】

正孔輸送材料は、正孔の注入もしくは輸送、電子の障壁性のいずれかを有するものであり、有機物、無機物のいずれであってもよい。例えばトリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体及びピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、アニリン系共重合体、また、導電性高分子オリゴマー、特にチオフェンオリゴマー等が挙げられる。

#### 【0256】

正孔輸送材料としては、上記のものを使用することができるが、ポルフィリン化合物、芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物、特に芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。

#### 【0257】

芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物の代表例としては、N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノフェニル; N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン(TPD); 2, 2-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)プロパン; 1, 1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン; N, N, N', N'-テトラ-*p*-トリル-4, 4'-ジアミノビフェニル; 1, 1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン; ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン; ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)フェニルメタン; N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(4-メトキシフェニル)-4, 4'-ジアミノビフェニル; N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル; 4, 4'-ビス(ジフェニルアミノ)クオードリフェニル; N, N, N-トリ(*p*-トリル)アミン; 4-(ジ-*p*-トリルアミノ)-4'-[4-(ジ-*p*-トリルアミノ)スチリル]スチルベン; 4-N, N-ジフェニルアミノ-(2-ジフェニルビニル)ベンゼン; 3-メトキシ-4'-N, N-ジフェニルアミノスチルベンゼン; N-フェニルカルバゾール、さらには、米国特許第5, 061, 569号明細書に記載されている2個の縮合芳香族環を分子内に有するもの、例えば4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(NPD)、特開平4-308688号公報に記載されているトリフェニルアミンユニットが3つスターバースト型に連結された4, 4', 4''-トリス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]トリフェニルアミン(MTDA)等が挙げられる。

#### 【0258】

さらにこれらの材料を高分子鎖に導入した、またはこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。

#### 【0259】

また、*p*型-Si、*p*型-SiC等の無機化合物も正孔注入材料、正孔輸送材料として使用することができる。

#### 【0260】

また、本発明においては正孔輸送層の正孔輸送材料は415nm以下に蛍光極大波長を有することが好ましく、リン光の0-0バンドが450nm以下であることがさらに好ましい。また、正孔輸送材料は、高Tgであることが好ましい。

#### 【0261】

この正孔輸送層は、上記正孔輸送材料を、例えば真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、インクジェット法、LB法等の公知の方法により、薄膜化することにより形成することができる。正孔輸送層の膜厚については特に制限はないが、通常は5nm~5000nm程度である。この正孔輸送層は、上記材料の一種または二種以上からなる一層構造で

あってもよい。

【0262】

《電子輸送層》

電子輸送層とは電子を輸送する機能を有する材料からなり、広い意味で電子注入層、正孔阻止層も電子輸送層に含まれる。電子輸送層は、単層もしくは複数層を設けることができる。

【0263】

従来、単層の電子輸送層、及び複数層とする場合は発光層に対して陰極側に隣接する電子輸送層に用いられる電子輸送材料（正孔阻止材料を兼ねる）としては、下記の材料が知られている。

【0264】

さらに、電子輸送層は、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有していればよく、その材料としては従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。

【0265】

この電子輸送層に用いられる材料（以下、電子輸送材料という）の例としては、ニトロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、ナフタレンペリレンなどの複素環テトラカルボン酸無水物、カルボジイミド、フレオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタン及びアントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体などが挙げられる。さらに、上記オキサジアゾール誘導体において、オキサジアゾール環の酸素原子を硫黄原子に置換したチアジアゾール誘導体、電子吸引基として知られているキノキサリン環を有するキノキサリン誘導体も、電子輸送材料として用いることができる。

【0266】

さらにこれらの材料を高分子鎖に導入した、またはこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。

【0267】

また、8-キノリノール誘導体の金属錯体、例えばトリス（8-キノリノール）アルミニウム（Alq）、トリス（5, 7-ジクロロ-8-キノリノール）アルミニウム、トリス（5, 7-ジブromo-8-キノリノール）アルミニウム、トリス（2-メチル-8-キノリノール）アルミニウム、トリス（5-メチル-8-キノリノール）アルミニウム、ビス（8-キノリノール）亜鉛（Znq）など、及びこれらの金属錯体の中心金属がIn、Mg、Cu、Ca、Sn、Ga又はPbに置き替わった金属錯体も、電子輸送材料として用いることができる。その他、メタルフリー若しくはメタルフタロシアニン、又はそれらの末端がアルキル基やスルホン酸基などで置換されているものも、電子輸送材料として好ましく用いることができる。また、発光層の材料として例示したジスチルピラジン誘導体も、電子輸送材料として用いることができるし、正孔注入層、正孔輸送層と同様に、n型-Si、n型-SiCなどの無機半導体も電子輸送材料として用いることができる。

【0268】

この電子輸送層は、上記電子輸送材料を、例えば真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、インクジェット法、LB法等の公知の方法により、薄膜化することにより形成することができる。電子輸送層の膜厚については特に制限はないが、通常は5～5000nm程度である。この電子輸送層は、上記材料の一種または二種以上からなる一層構造であってもよい。

【0269】

次に、本発明の有機EL素子の構成層として用いられる、注入層について説明する。

【0270】

《注入層》：電子注入層、正孔注入層

注入層は必要に応じて設け、電子注入層と正孔注入層があり、上記のごとく陽極と発光層または正孔輸送層の間、及び、陰極と発光層または電子輸送層との間に存在させてもよい。

## 【0271】

注入層とは、駆動電圧低下や発光輝度向上のために電極と有機層間に設けられる層のことで、「有機EL素子とその工業化最前線（1998年11月30日 エヌ・ティー・エス社発行）」の第2編第2章「電極材料」（123～166頁）に詳細に記載されており、正孔注入層（陽極バッファ層）と電子注入層（陰極バッファ層）とがある。

## 【0272】

陽極バッファ層（正孔注入層）は、特開平9-45479号公報、同9-260062号公報、同8-288069号公報等にもその詳細が記載されており、具体例として、銅フタロシアニンに代表されるフタロシアニンバッファ層、酸化バナジウムに代表される酸化物バッファ層、アモルファスカーボンバッファ層、ポリアニリン（エメラルディン）やポリチオフェン等の導電性高分子を用いた高分子バッファ層等が挙げられる。

## 【0273】

陰極バッファ層（電子注入層）は、特開平6-325871号公報、同9-17574号公報、同10-74586号公報等にもその詳細が記載されており、具体的には、ストロンチウムやアルミニウム等に代表される金属バッファ層、フッ化リチウムに代表されるアルカリ金属化合物バッファ層、フッ化マグネシウムに代表されるアルカリ土類金属化合物バッファ層、酸化アルミニウムに代表される酸化物バッファ層等が挙げられる。

## 【0274】

上記バッファ層（注入層）はごく薄い膜であることが望ましく、素材にもよるが、その膜厚は0.1nm～100nmの範囲が好ましい。

## 【0275】

この注入層は、上記材料を、例えば真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、インクジェット法、LB法等の公知の方法により、薄膜化することにより形成することができる。注入層の膜厚については特に制限はないが、通常は5～5000nm程度である。この注入層は、上記材料の一種または二種以上からなる一層構造であってもよい。

## 【0276】

## 《陽極》

本発明の有機EL素子に係る陽極としては、仕事関数の大きい（4eV以上）金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としてはAu等の金属、CuI、インジウムチンオキサイド（ITO）、SnO<sub>2</sub>、ZnO等の導電性透明材料が挙げられる。また、IDIXO（In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO）等非晶質で透明導電膜を作製可能な材料を用いてもよい。陽極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により、薄膜を形成させ、フォトリソグラフィ法で所望の形状のパターンを形成してもよく、あるいはパターン精度をあまり必要としない場合は（100μm以上程度）、上記電極物質の蒸着やスパッタリング時に所望の形状のマスクを介してパターンを形成してもよい。この陽極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また、陽極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常10～1000nm、好ましくは10～200nmの範囲で選ばれる。

## 【0277】

## 《陰極》

一方、本発明に係る陰極としては、仕事関数の小さい（4eV以下）金属（電子注入性金属と称する）、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）混合物、インジウム、リチウム/アルミニウム混合物、希土類金属等が挙げられる。これらの中で、電子注入性及び酸化等に対する耐久性の点から、電子注入性金属とこれより仕事関数の値が大きく安定な金属である第二金属との混合物、例

例えばマグネシウム／銀混合物、マグネシウム／アルミニウム混合物、マグネシウム／インジウム混合物、アルミニウム／酸化アルミニウム ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 混合物、リチウム／アルミニウム混合物、アルミニウム等が好適である。陰極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により、薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、陰極としてのシート抵抗は数百  $\Omega/\square$  以下が好ましく、膜厚は通常 10 nm ~ 1000 nm、好ましくは 50 nm ~ 200 nm の範囲で選ばれる。なお、発光を透過させるため、有機 EL 素子の陽極または陰極のいずれか一方が、透明または半透明であれば発光輝度が向上し好都合である。

#### 【0278】

《基体（基板、基材、支持体等ともいう）》

本発明の有機 EL 素子に係る基体としては、ガラス、プラスチック等の種類には特に限定はなく、また、透明のものであれば特に制限はないが、好ましく用いられる基板としては例えばガラス、石英、光透過性樹脂フィルムを挙げることができる。特に好ましい基体は、有機 EL 素子にフレキシブル性を与えることが可能な樹脂フィルムである。

#### 【0279】

樹脂フィルムとしては、例えばポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリエチレンナフタレート (PEN)、ポリエーテルスルホン (PES)、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、ポリイミド、ポリカーボネート (PC)、セルローストリアセテート (TAC)、セルロースアセテートプロピオネート (CAP) 等からなるフィルム等が挙げられる。

#### 【0280】

樹脂フィルムの表面には、無機物もしくは有機物の被膜またはその両者のハイブリッド被膜が形成されていてもよく、水蒸気透過率が  $0.01 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$  以下の高バリア性フィルムであることが好ましい。

#### 【0281】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の発光の室温における外部取り出し効率は 1 % 以上であることが好ましく、より好ましくは 2 % 以上である。ここに、外部取り出し量子効率 (%) = 有機 EL 素子外部に発光した光子数 / 有機 EL 素子に流した電子数  $\times 100$  である。

#### 【0282】

また、カラーフィルター等の色相改良フィルター等を併用してもよい。

#### 【0283】

照明用途で用いる場合には、発光ムラを低減させるために粗面加工したフィルム（アンチグレアフィルム等）を併用することもできる。

#### 【0284】

多色表示装置として用いる場合は少なくとも 2 種類の異なる発光極大波長を有する有機 EL 素子からなるが、有機 EL 素子を作製する好適な例を説明する。

#### 【0285】

《有機 EL 素子の作製方法》

本発明の有機 EL 素子の作製方法の一例として、陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／陰極バッファ層／陰極からなる有機 EL 素子の作製法について説明する。

#### 【0286】

まず適当な基体上に、所望の電極物質、例えば陽極用物質からなる薄膜を、 $1 \mu\text{m}$  以下、好ましくは 10 nm ~ 200 nm の膜厚になるように、蒸着やスパッタリング等の方法により形成させ、陽極を作製する。次に、この上に素子材料である正孔注入層、正孔輸送層、発光層、正孔阻止層、電子輸送層等の有機化合物を含有する薄膜を形成させる。

#### 【0287】

この有機化合物を含有する薄膜の薄膜化の方法としては、前記の如くスピコート法、キャスト法、インクジェット法、蒸着法、印刷法等があるが、均質な膜が得られやすく、

かつピンホールが生成しにくい等の点から、真空蒸着法またはスピンコート法が特に好ましい。さらに層ごとに異なる製膜法を適用してもよい。製膜に蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は、使用する化合物の種類等により異なるが、一般にボート加熱温度  $50^{\circ}\text{C} \sim 450^{\circ}\text{C}$ 、真空度  $10^{-6}\text{Pa} \sim 10^{-2}\text{Pa}$ 、蒸着速度  $0.01\text{nm} \sim 50\text{nm}/\text{秒}$ 、基板温度  $-50^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ 、膜厚  $0.1\text{nm} \sim 5\mu\text{m}$  の範囲で適宜選ぶことが望ましい。

#### 【0288】

これらの層の形成後、その上に陰極用物質からなる薄膜を、 $1\mu\text{m}$  以下好ましくは  $50\text{nm} \sim 200\text{nm}$  の範囲の膜厚になるように、例えば蒸着やスパッタリング等の方法により形成させ、陰極を設けることにより、所望の有機EL素子が得られる。この有機EL素子の作製は、一回の真空引きで一貫して正孔注入層から陰極まで作製するのが好ましいが、途中で取り出して異なる製膜法を施してもかまわない。その際、作業を乾燥不活性ガス雰囲気下で行う等の配慮が必要となる。

#### 【0289】

##### 《表示装置》

本発明の表示装置について説明する。

#### 【0290】

本発明の表示装置は単色でも多色でもよいが、ここでは、多色表示装置について説明する。多色表示装置の場合は、発光層形成時のみシャドーマスクを設け、一面に蒸着法、キャスト法、スピンコート法、インクジェット法、印刷法等で膜を形成できる。

#### 【0291】

発光層のみパターンニングを行う場合、その方法に限定はないが、好ましくは蒸着法、インクジェット法、印刷法である。蒸着法を用いる場合にはシャドーマスクを用いたパターンニングが好ましい。

#### 【0292】

また作製順序を逆にして、陰極、電子輸送層、正孔阻止層、発光層、正孔輸送層、陽極の順に作製することも可能である。

#### 【0293】

このようにして得られた多色表示装置に、直流電圧を印加する場合には、陽極を＋、陰極を－の極性として電圧  $2 \sim 40\text{V}$  程度を印加すると、発光が観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れずに発光は全く生じない。さらに、交流電圧を印加する場合には、陽極が＋、陰極が－の状態になったときのみ発光する。なお、印加する交流の波形は任意でよい。

#### 【0294】

多色表示装置は、表示デバイス、ディスプレイ、各種発光光源として用いることができる。表示デバイス、ディスプレイにおいて、青、赤、緑発光の3種の有機EL素子を用いることにより、フルカラーの表示が可能となる。

#### 【0295】

表示デバイス、ディスプレイとしてはテレビ、パソコン、モバイル機器、AV機器、文字放送表示、自動車内の情報表示等が挙げられる。特に静止画像や動画像を再生する表示装置として使用してもよく、動画再生用の表示装置として使用する場合は単純マトリックス（パッシブマトリックス）方式でもアクティブマトリックス方式でもどちらでもよい。

#### 【0296】

発光光源としては家庭用照明、車内照明、時計や液晶用のバックライト、看板広告、信号機、光記憶媒体の光源、電子写真複写機の光源、光通信処理機の光源、光センサーの光源等が挙げられるがこれに限定するものではない。

#### 【0297】

##### 《照明装置》

本発明の照明装置につ居て説明する。

#### 【0298】

本発明の有機EL素子に共振器構造を持たせた有機EL素子として用いてもよく、このような共振器構造を有した有機EL素子の使用目的としては光記憶媒体の光源、電子写真複写機の光源、光通信処理機の光源、光センサーの光源等が挙げられるが、これらに限定されない。また、レーザー発振をさせることにより、上記用途に使用してもよい。

**【0299】**

また、本発明の有機EL素子は、照明用や露光光源のような一種のランプとして使用しても良いし、画像を投影するタイプのプロジェクション装置や、静止画像や動画像を直接視認するタイプの表示装置（ディスプレイ）として使用しても良い。動画再生用の表示装置として使用する場合は単純マトリクス（パッシブマトリクス）方式でもアクティブマトリクス方式でもどちらでも良い。または、異なる発光色を有する本発明の有機EL素子を2種以上使用することにより、フルカラー表示装置を作製することが可能である。

**【0300】**

以下、本発明の有機EL素子を有する表示装置の一例を図面に基づいて説明する。

**【0301】**

図1は、有機EL素子から構成される表示装置の一例を示した模式図である。有機EL素子の発光により画像情報の表示を行う、例えば、携帯電話等のディスプレイの模式図である。

**【0302】**

ディスプレイ1は、複数の画素を有する表示部A、画像情報に基づいて表示部Aの画像走査を行う制御部B等からなる。

**【0303】**

制御部Bは、表示部Aと電氣的に接続され、複数の画素それぞれに外部からの画像情報に基づいて走査信号と画像データ信号を送り、走査信号により走査線毎の画素が画像データ信号に応じて順次発光して画像走査を行って画像情報を表示部Aに表示する。

**【0304】**

図2は、表示部Aの模式図である。

**【0305】**

表示部Aは基板上に、複数の走査線5及びデータ線6を含む配線部と、複数の画素3等とを有する。表示部Aの主要な部材の説明を以下に行う。

**【0306】**

図においては、画素3の発光した光が、白矢印方向（下方向）へ取り出される場合を示している。

**【0307】**

配線部の走査線5及び複数のデータ線6は、それぞれ導電材料からなり、走査線5とデータ線6は格子状に直交して、直交する位置で画素3に接続している（詳細は図示していない）。

**【0308】**

画素3は、走査線5から走査信号が印加されると、データ線6から画像データ信号を受け取り、受け取った画像データに応じて発光する。発光の色が赤領域の画素、緑領域の画素、青領域の画素を、適宜、同一基板上に並置することによって、フルカラー表示が可能となる。

**【0309】**

次に、画素の発光プロセスを説明する。

**【0310】**

図3は、画素の模式図である。

**【0311】**

画素は、有機EL素子10、スイッチングトランジスタ11、駆動トランジスタ12、コンデンサ13等を備えている。複数の画素に有機EL素子10として、赤色、緑色、青色発光の有機EL素子を用い、これらを同一基板上に並置することでフルカラー表示を行

うことができる。

#### 【0312】

図3において、制御部Bからデータ線6を介してスイッチングトランジスタ11のドレインに画像データ信号が印加される。そして、制御部Bから走査線5を介してスイッチングトランジスタ11のゲートに走査信号が印加されると、スイッチングトランジスタ11の駆動がオンし、ドレインに印加された画像データ信号がコンデンサ13と駆動トランジスタ12のゲートに伝達される。

#### 【0313】

画像データ信号の伝達により、コンデンサ13が画像データ信号の電位に応じて充電されるとともに、駆動トランジスタ12の駆動がオンする。駆動トランジスタ12は、ドレインが電源ライン7に接続され、ソースが有機EL素子10の電極に接続されており、ゲートに印加された画像データ信号の電位に応じて電源ライン7から有機EL素子10に電流が供給される。

#### 【0314】

制御部Bの順次走査により走査信号が次の走査線5に移ると、スイッチングトランジスタ11の駆動がオフする。しかし、スイッチングトランジスタ11の駆動がオフしてもコンデンサ13は充電された画像データ信号の電位を保持するので、駆動トランジスタ12の駆動はオン状態が保たれて、次の走査信号の印加が行われるまで有機EL素子10の発光が継続する。順次走査により次に走査信号が印加されたとき、走査信号に同期した次の画像データ信号の電位に応じて駆動トランジスタ12が駆動して有機EL素子10が発光する。

#### 【0315】

すなわち、有機EL素子10の発光は、複数の画素それぞれの有機EL素子10に対して、アクティブ素子であるスイッチングトランジスタ11と駆動トランジスタ12を設けて、複数の画素3それぞれの有機EL素子10の発光を行っている。このような発光方法をアクティブマトリクス方式と呼んでいる。

#### 【0316】

ここで、有機EL素子10の発光は、複数の階調電位を持つ多値の画像データ信号による複数の階調の発光でもよいし、2値の画像データ信号による所定の発光量のオン、オフでもよい。

#### 【0317】

また、コンデンサ13の電位の保持は、次の走査信号の印加まで継続して保持してもよいし、次の走査信号が印加される直前に放電させてもよい。

#### 【0318】

本発明においては、上述したアクティブマトリクス方式に限らず、走査信号が走査されたときのみデータ信号に応じて有機EL素子を発光させるパッシブマトリクス方式の発光駆動でもよい。

#### 【0319】

図4は、パッシブマトリクス方式による表示装置の模式図である。図4において、複数の走査線5と複数の画像データ線6が画素3を挟んで対向して格子状に設けられている。

#### 【0320】

順次走査により走査線5の走査信号が印加されたとき、印加された走査線5に接続している画素3が画像データ信号に応じて発光する。

#### 【0321】

パッシブマトリクス方式では画素3にアクティブ素子が無く、製造コストの低減が計れる。

#### 【実施例】

#### 【0322】

以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されない。

#### 【0323】

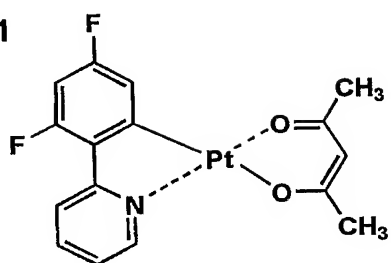


ここで、実施例 1～6 のいずれかにおいて用いられる発光ホスト材料、発光ドーパント、正孔阻止層の形成等に用いられる素材を示す。尚、下記の比較 1～9 の各白金錯体はいずれも自由回転できないアリール基または自由回転できない芳香族複素環基をひとつも有していない。

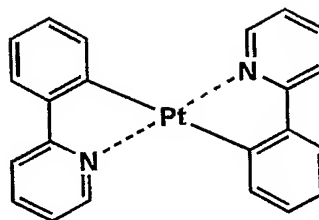
【0324】

【化 8 5】

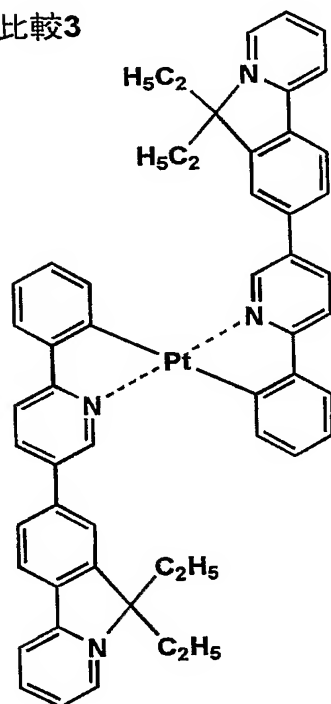
比較1



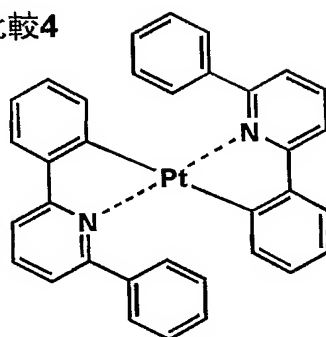
比較2



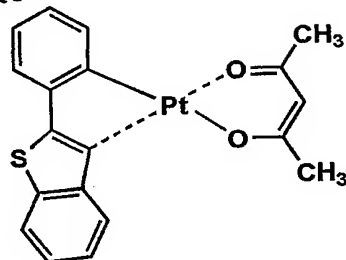
比較3



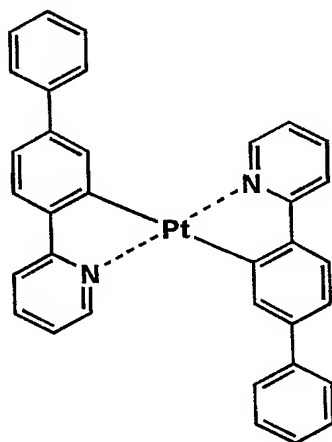
比較4



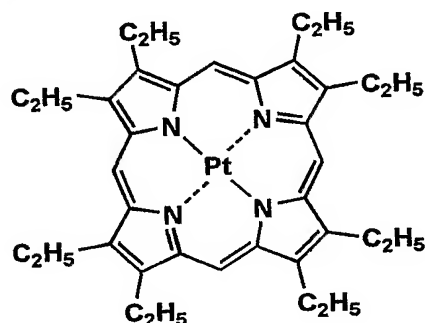
比較5



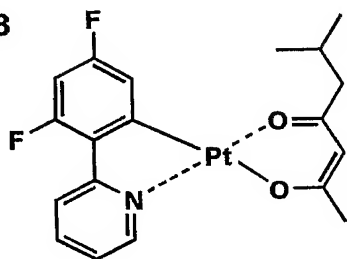
比較6



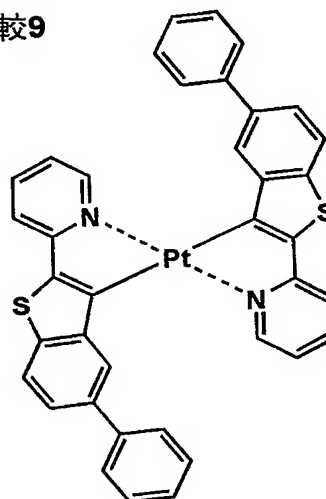
比較7



比較8



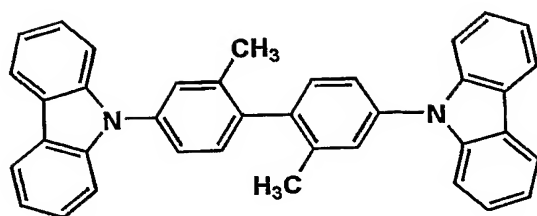
比較9



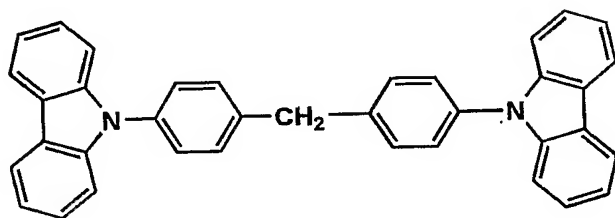
【0 3 2 5】

【化 8 6】

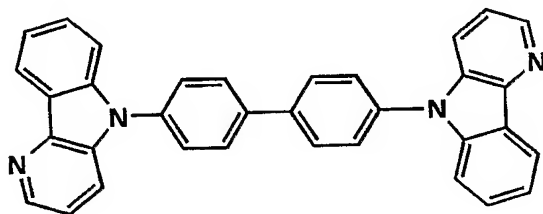
TCBP1



TCBP2



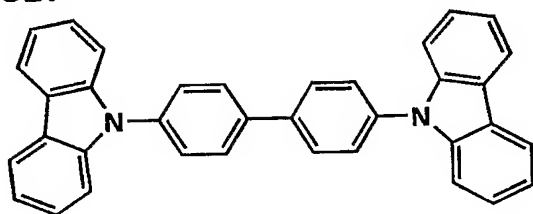
ACZ1



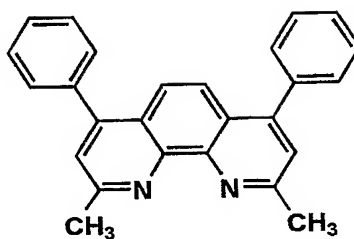
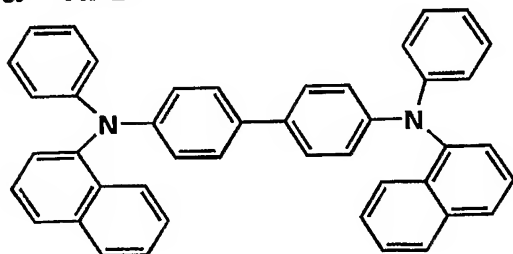
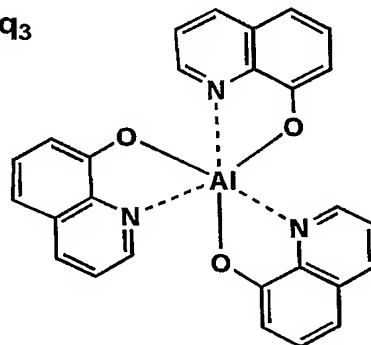
【0 3 2 6】

【化 8 7】

CBP



BCP

 $\alpha$ -NPDAlq<sub>3</sub>

【0 3 2 7】

実施例 1

《有機EL素子OLED1-1の作製》

陽極としてガラス上にITOを150nm成膜した基板(NHテクノグラス社製:NA

出証特2004-3095760

ー45) にパターニングを行った後、このITO透明電極を設けた透明支持基板をisopropanolで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行った。

#### 【0328】

この透明支持基板を、市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定し、一方、5つのタンタル製抵抗加熱ボートに、 $\alpha$ -NPD、CBP、Ir-10、BCP、Alq<sub>3</sub>をそれぞれ入れ、真空蒸着装置(第1真空槽)に取付けた。

#### 【0329】

更に、タンタル製抵抗加熱ボートにフッ化リチウムを、タングステン製抵抗加熱ボートにアルミニウムをそれぞれ入れ、真空蒸着装置の第2真空槽に取り付けた。

#### 【0330】

まず、第1の真空槽を $4 \times 10^{-4}$  Paまで減圧した後、 $\alpha$ -NPDの入った前記加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度 $0.1 \text{ nm/秒} \sim 0.2 \text{ nm/秒}$ で透明支持基板に膜厚 $25 \text{ nm}$ の厚さになるように蒸着し、正孔注入/輸送層を設けた。

#### 【0331】

さらに、CBPの入った前記加熱ボートとIr-10の入ったボートをそれぞれ独立に通電して発光ホストであるCBPと発光ドーパントであるIr-10の蒸着速度が $100:7$ になるように調節し膜厚 $30 \text{ nm}$ の厚さになるように蒸着し、発光層を設けた。

#### 【0332】

ついで、BCPの入った前記加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度 $0.1 \text{ nm/秒} \sim 0.2 \text{ nm/秒}$ で厚さ $10 \text{ nm}$ の正孔阻止層を設けた。更に、Alq<sub>3</sub>の入った前記加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度 $0.1 \sim 0.2 \text{ nm/秒}$ で膜厚 $40 \text{ nm}$ の電子輸送層を設けた。

#### 【0333】

次に、前記の如く電子注入層まで製膜した素子を真空のまま第2真空槽に移した後、電子注入層の上にステンレス鋼製の長方形穴あきマスクが配置されるように装置外部からリモートコントロールして設置した。

#### 【0334】

第2真空槽を $2 \times 10^{-4}$  Paまで減圧した後、フッ化リチウム入りのボートに通電して蒸着速度 $0.01 \sim 0.02 \text{ nm/秒}$ で膜厚 $0.5 \text{ nm}$ の陰極バッファ層を設け、次いでアルミニウムの入ったボートに通電して蒸着速度 $1 \sim 2 \text{ nm/秒}$ で膜厚 $150 \text{ nm}$ の陰極をつけた。さらにこの有機EL素子を大気に接触させることなく窒素雰囲気下のグローブボックス(純度 $99.999\%$ 以上の高純度窒素ガスで置換したグローブボックス)へ移し、図5に示したような内部を窒素で置換した封止構造にして、OLED1-1を作製した。なお、捕水剤である酸化バリウム105は、アルドリッチ社製の高純度酸化バリウム粉末を、粘着剤付きのフッ素樹脂系半透過膜(マイクロテックス S-NTF8031Q 日東電工製)でガラス製封止缶104に貼り付けたものを予め準備して使用した。封止缶と有機EL素子の接着には紫外線硬化型接着剤107を用い、紫外線ランプを照射することで両者を接着し封止素子を作製した。図5において101は透明電極を設けたガラス基板、102が前記正孔注入/輸送層、発光層、正孔阻止層、電子輸送層等からなる有機EL層、103は陰極を示す。

#### 【0335】

《有機EL素子OLED1-2~1-24の作製》

上記の有機EL素子OLED1-1の作製において、表1に記載のように、発光ドーパントと発光ホストを変更した以外は同様にして、有機EL素子OLED1-2~1-24を各々作製した。

#### 【0336】

得られた有機EL素子OLED1-1~1-24の各々について下記のような評価を行った。

#### 【0337】

## 《外部取り出し量子効率》

有機EL素子OLED1-1～1-24の各々の素子を室温（約23℃～25℃）、2.5 mA/cm<sup>2</sup>の定電流条件下による点灯を行い、点灯開始直後の発光輝度（L）[cd/m<sup>2</sup>]を測定することにより、外部取り出し量子効率（ $\eta$ ）を算出した。ここで、発光輝度の測定は、CS-1000（ミノルタ製）を用いた。

## 【0338】

また、外部取り出し量子効率は、各々有機EL素子OLED1-1を100とした時の相対値で表した。

## 【0339】

## 《発光寿命》

有機EL素子OLED1-1～1-24の各々の素子を室温下、2.5 mA/cm<sup>2</sup>の定電流条件下による連続点灯を行い、初期輝度の半分の輝度になるのに要する時間（ $\tau_{1/2}$ ）を測定した。また、発光寿命は、各々有機EL素子OLED1-1を100とした時の相対値で表した。

## 【0340】

得られた結果を表1に示す。

## 【0341】

【表1】

素子No.	発光ホスト	発光ドーパント	外部取り出し量子効率	発光寿命	備考
OLED1-1	CBP	Ir-10	100	100	比較
OLED1-2	CBP	Ir-12	97	90	比較
OLED1-3	CBP	比較1	95	82	比較
OLED1-4	CBP	比較8	100	105	比較
OLED1-5	CBP	9	116	175	本発明
OLED1-6	CBP	13	107	138	本発明
OLED1-7	CBP	19	112	140	本発明
OLED1-8	CBP	37	115	150	本発明
OLED1-9	CBP	38	106	135	本発明
OLED1-10	CBP	35	112	160	本発明
OLED1-11	CBP	64	109	135	本発明
OLED1-12	CBP	68	109	152	本発明
OLED1-13	CBP	69	104	130	本発明
OLED1-14	CBP	70	109	133	本発明
OLED1-15	CBP	71	116	172	本発明
OLED1-16	TCBP1	9	124	180	本発明
OLED1-17	TCBP2	9	123	215	本発明
OLED1-18	ACZ1	9	120	225	本発明
OLED1-19	TCBP1	68	120	160	本発明
OLED1-20	TCBP2	68	120	198	本発明
OLED1-21	ACZ1	68	118	203	本発明
OLED1-22	TCBP1	19	117	148	本発明
OLED1-23	TCBP2	19	120	177	本発明
OLED1-24	ACZ1	19	118	183	本発明

## 【0342】

表1から、有機EL素子材料として、本発明に係る白金錯体を用いて作製した有機EL素子は比較素子に比べ、高い発光効率と、発光寿命の長寿命化が達成できていることが明らかである。尚、比較の有機EL素子OLED1-1、1-2、本発明の有機EL素子OLED1-5~1-24の発光色は全て青色だった。また、比較の有機EL素子OLED1-3、1-4は水色であった。

#### 【0343】

更に、前記一般式(10)または一般式(11)で表される化合物、カルボリン誘導体または該カルボリン誘導体のカルボリン環を構成する炭化水素環の炭素原子の少なくとも一つが更に窒素原子で置換されている環構造を有する誘導体を発光層に併用することにより、また、表1には示していないが、ボロン誘導体、カルボリン誘導体または該カルボリン誘導体のカルボリン環を構成する炭化水素環の炭素原子の少なくとも一つが更に窒素原子で置換されている環構造を有する誘導体を正孔阻止層に使用することにより、更に本発明に記載の効果の向上が見られた。

#### 【0344】

##### 実施例2

##### 《有機EL素子OLED2-1~2-31の作製》

実施例1において、表2に記載のように、発光ドーパントと発光ホストを変更した以外は同様にして、以外は実施例1と同様にして有機EL素子OLED2-1~2-31を作製した。

#### 【0345】

得られた各々の素子の外部取り出し量子効率、発光寿命の測定も実施例1に記載の方法と同様にして行った。

#### 【0346】

この時、いずれもOLED2-1の値を100として、各有機EL素子試料の値を相対値で表した。得られた結果を表2に示す。

#### 【0347】

【表 2】

素子No.	発光ホスト	発光ドーパント	外部取り出し量子効率	発光寿命	備 考
OLED 2-1	CBP	Ir-1	100	100	比 較
OLED 2-2	CBP	比較 2	94	85	比 較
OLED 2-3	CBP	比較 3	102	110	比 較
OLED 2-4	CBP	比較 4	100	101	比 較
OLED 2-5	CBP	比較 6	98	98	比 較
OLED 2-6	CBP	1	114	177	本発明
OLED 2-7	CBP	4	106	125	本発明
OLED 2-8	CBP	5	110	135	本発明
OLED 2-9	CBP	6	112	168	本発明
OLED 2-10	CBP	7	110	155	本発明
OLED 2-11	CBP	16	105	139	本発明
OLED 2-12	CBP	20	109	165	本発明
OLED 2-13	CBP	48	104	134	本発明
OLED 2-14	CBP	49	105	132	本発明
OLED 2-15	CBP	51	113	179	本発明
OLED 2-16	CBP	56	108	165	本発明
OLED 2-17	CBP	57	108	158	本発明
OLED 2-18	CBP	58	107	160	本発明
OLED 2-19	CBP	59	109	145	本発明
OLED 2-20	CBP	60	112	170	本発明
OLED 2-21	CBP	66	110	149	本発明
OLED 2-22	CBP	72	112	178	本発明
OLED 2-23	TCBP1	6	114	171	本発明
OLED 2-24	TCBP2	6	115	211	本発明
OLED 2-25	ACZ1	6	114	223	本発明
OLED 2-26	TCBP1	72	114	184	本発明
OLED 2-27	TCBP2	72	114	223	本発明
OLED 2-28	ACZ1	72	113	234	本発明
OLED 2-29	TCBP1	20	112	173	本発明
OLED 2-30	TCBP2	20	113	190	本発明
OLED 2-31	ACZ1	20	113	203	本発明

## 【0348】

表 2 から、本発明の有機 EL 素子材料を発光ドーパントに用いた有機 EL 素子 OLED は比較素子に比べ、高い発光効率と、発光寿命が得られることがわかった。なお、本発明の素子の発光色は全て緑色だった。

## 【0349】

また、一般式 (10) で表される化合物、一般式 (11) で表される化合物、カルボリン誘導体または該カルボリン誘導体のカルボリン環を構成する炭化水素環の炭素原子の少なくとも一つが更に窒素原子で置換されている環構造を有する誘導体を発光層に併用することにより、更に、表 2 には示していないが、ボロン誘導体、カルボリン誘導体または該カルボリン誘導体のカルボリン環を構成する炭化水素環の炭素原子の少なくとも一つが更

に窒素原子で置換されている環構造を有する誘導体を正孔阻止層に使用することにより、本発明に記載の効果の向上が見られた。

## 【0350】

## 実施例 3

## 《有機EL素子OLED3-1～3-24の作製》

実施例 1 において、表 3 に記載のように、発光ドーパントと発光ホストを変更した以外は実施例 1 と同様にして有機EL素子OLED3-1～3-24を作製した。外部取り出し量子効率、発光寿命の測定も実施例 1 にならって行った。この時、いずれもOLED3-1の値を100としたときの有機EL素子各試料それぞれの相対値で表している。結果を表 2 に示す。

## 【0351】

## 【表 3】

素子No.	発光ホスト	発光ドーパント	外部取り出し量子効率	発光寿命	備 考
OLED3-1	CBP	Ir-9	100	100	比 較
OLED3-2	CBP	比較 5	83	91	比 較
OLED3-3	CBP	比較 7	92	98	比 較
OLED3-4	CBP	比較 9	98	100	比 較
OLED3-5	CBP	23	109	136	本発明
OLED3-6	CBP	24	115	144	本発明
OLED3-7	CBP	26	105	137	本発明
OLED3-8	CBP	28	112	149	本発明
OLED3-9	CBP	31	107	132	本発明
OLED3-10	CBP	34	106	134	本発明
OLED3-11	CBP	54	112	146	本発明
OLED3-12	CBP	62	113	150	本発明
OLED3-13	CBP	65	112	148	本発明
OLED3-14	CBP	73	109	149	本発明
OLED3-15	CBP	74	110	142	本発明
OLED3-16	TCBP1	73	114	152	本発明
OLED3-17	TCBP2	73	115	188	本発明
OLED3-18	ACZ1	73	112	190	本発明
OLED3-19	TCBP1	65	114	158	本発明
OLED3-20	TCBP2	65	114	192	本発明
OLED3-21	ACZ1	65	113	204	本発明
OLED3-22	TCBP1	74	112	148	本発明
OLED3-23	TCBP2	74	113	185	本発明
OLED3-24	ACZ1	74	112	197	本発明

## 【0352】

表 3 から、本発明の化合物を発光ドーパントに用いた有機EL素子は比較素子に比べ、高い発光効率と、発光寿命が得られることがわかった。なお、本発明の素子の発光色は全て赤色だった。

## 【0353】

また、一般式 (10) で表される化合物、一般式 (11) で表される化合物、カルボリ



ン誘導体または該カルボリン誘導体のカルボリン環を構成する炭化水素環の炭素原子の少なくとも一つが更に窒素原子で置換されている環構造を有する誘導体を発光層に併用することにより、更に、表3には示していないが、ボロン誘導体、カルボリン誘導体または該カルボリン誘導体のカルボリン環を構成する炭化水素環の炭素原子の少なくとも一つが更に窒素原子で置換されている環構造を有する誘導体を正孔阻止層に使用することにより、本発明に記載の効果（高発光輝度、発光寿命の長寿命化）の向上が見られた。

## 【0354】

## 実施例4

## 《有機EL素子OLED4-1～4-16の作製》

実施例2の有機EL素子OLED2-1と全く同様にして、有機EL素子OLED4-1を作製した。次いで、有機EL素子OLED4-1の作製において、発光ホスト、発光ドーパント、正孔阻止材料を表4に記載のように変更した以外は同様にして、有機EL素子OLED4-2～4-19を作製した。

## 【0355】

得られた有機EL素子OLED4-1～4-19について、外部取り出し量子効率、発光寿命の測定を実施例1に記載の方法を用いて行った。

## 【0356】

評価結果を示すに当たり、有機EL素子OLED4-1の値を100としたときの有機EL素子各試料の各々の相対値で表した。得られた結果を表4に示す。

## 【0357】

## 【表4】

素子No.	発光ホスト	発光ドーパント	正孔阻止材料	外部取り出し量子効率	発光寿命	備 考
OLED4-1	CBP	Ir-1	BCP	100	100	比 較
OLED4-2	CBP	Ir-1	1	119	155	本発明
OLED4-3	CBP	Ir-1	5	116	150	本発明
OLED4-4	CBP	Ir-1	7	119	144	本発明
OLED4-5	CBP	Ir-1	10	117	140	本発明
OLED4-6	CBP	Ir-1	16	121	168	本発明
OLED4-7	CBP	Ir-1	19	113	137	本発明
OLED4-8	CBP	Ir-1	22	119	172	本発明
OLED4-9	CBP	Ir-1	38	121	154	本発明
OLED4-10	CBP	1	B1	125	195	本発明
OLED4-11	CBP	5	B1	114	175	本発明
OLED4-12	TCBP1	1	B1	127	204	本発明
OLED4-13	TCBP2	1	B1	126	230	本発明
OLED4-14	ACZ1	1	B1	127	255	本発明
OLED4-15	CBP	1	ACZ1	124	210	本発明
OLED4-16	CBP	5	ACZ1	114	191	本発明
OLED4-17	TCBP1	1	ACZ1	126	215	本発明
OLED4-18	TCBP2	1	ACZ1	125	245	本発明
OLED4-19	ACZ1	1	ACZ1	125	277	本発明

## 【0358】

表4より、比較の素子に比べて、本発明の素子は、高い発光効率と、発光寿命が得られることがわかった。なお、本発明の有機EL素子の発光色は全て緑色だった。

## 【0359】

また、一般式(10)の化合物、(11)の化合物、カルボリン誘導体または該カルボリン誘導体のカルボリン環を構成する炭化水素環の炭素原子の少なくとも一つが更に窒素原子で置換されている環構造を有する誘導体を発光層に併用することにより、更に、ボロ

ン誘導体、カルボリン誘導体または該カルボリン誘導体のカルボリン環を構成する炭化水素環の炭素原子の少なくとも一つが更に窒素原子で置換されている環構造を有する誘導体を正孔阻止層に使用することにより、本発明に記載の効果（高発光輝度、発光寿命の長寿命化）の向上が見られた。

#### 【0360】

##### 実施例 5

##### 《フルカラー表示装置の作製》

##### （青色発光素子の作製）

実施例 1 の有機 EL 素子 OLED 1-5 を青色発光素子として用いた。

#### 【0361】

##### （緑色発光素子の作製）

実施例 2 の有機 EL 素子 OLED 2-7 を緑色発光素子として用いた。

#### 【0362】

##### （赤色発光素子の作製）

実施例 3 の有機 EL 素子 OLED 3-8 を赤色発光素子として用いた。

#### 【0363】

上記で作製した、各々赤色、緑色、青色発光有機 EL 素子を同一基板上に並置し、図 1 に記載のような形態を有するアクティブマトリクス方式フルカラー表示装置を作製し、図 2 には、作製した前記表示装置の表示部 A の模式図のみを示した。即ち、同一基板上に、複数の走査線 5 及びデータ線 6 を含む配線部と、並置した複数の画素 3（発光の色が赤領域の画素、緑領域の画素、青領域の画素等）とを有し、配線部の走査線 5 及び複数のデータ線 6 はそれぞれ導電材料からなり、走査線 5 とデータ線 6 は格子状に直交して、直交する位置で画素 3 に接続している（詳細は図示せず）。前記複数画素 3 は、それぞれの発光色に対応した有機 EL 素子、アクティブ素子であるスイッチングトランジスタと駆動トランジスタそれぞれが設けられたアクティブマトリクス方式で駆動されており、走査線 5 から走査信号が印加されると、データ線 6 から画像データ信号を受け取り、受け取った画像データに応じて発光する。この様に各赤、緑、青の画素を適宜、並置することによって、フルカラー表示装置を作製した。

#### 【0364】

該フルカラー表示装置を駆動することにより、輝度が高く、高耐久性を有し、且つ、鮮明なフルカラー動画表示が得られることが判った。

#### 【0365】

##### 実施例 6

##### 《白色発光素子および白色照明装置の作製》

実施例 1 の透明電極基板の電極を 20 mm×20 mm にパターニングし、その上に実施例 1 と同様に正孔注入／輸送層として  $\alpha$ -NPD を 25 nm の厚さで製膜し、さらに、CBP の入った前記加熱ボートと本発明化合物 6 の入ったボートおよび Ir-9 の入ったボートをそれぞれ独立に通電して発光ホストである CBP と発光ドーパントである本発明化合物 6 および Ir-9 の蒸着速度が 100:5:0.6 になるように調節し膜厚 30 nm の厚さになるように蒸着し、発光層を設けた。

#### 【0366】

ついで、CBP を 10 nm 製膜して正孔阻止層を設けた。更に、Alq<sub>3</sub> を 40 nm で製膜し電子輸送層を設けた。

#### 【0367】

次に、実施例 1 と同様に、電子注入層の上にステンレス鋼製の透明電極とほぼ同じ形状の正方形穴あきマスクを設置し、陰極バッファ層としてフッ化リチウム 0.5 nm 及び陰極としてアルミニウム 150 nm を蒸着製膜した。

#### 【0368】

この素子を実施例 1 と同様な方法および同様な構造の封止缶を具備させ平面ランプを作製した。図 6 に平面ランプの模式図を示した。図 6 (a) に平面模式を図 6 (b) に断面

模式図を示す。

【0369】

この平面ランプに通電したところほぼ白色の光が得られ、照明装置として使用できるとがわかった。

【図面の簡単な説明】

【0370】

【図1】有機EL素子から構成される表示装置の一例を示した模式図である。

【図2】表示部Aの模式図である。

【図3】画素を構成する駆動回路の等価回路図である。

【図4】パッシブマトリクス方式による表示装置の模式図である。

【図5】有機EL素子OLED1-1の封止構造の概略模式図である。

【図6】有機EL素子を具備してなる照明装置の模式図である。

【符号の説明】

【0371】

1 ディスプレイ

3 画素

5 走査線

6 データ線

7 電源ライン

10 有機EL素子

11 スイッチングトランジスタ

12 駆動トランジスタ

13 コンデンサ

A 表示部

B 制御部

101 透明電極付きガラス基板

102 有機EL層

103 陰極

104 ガラス製封止缶

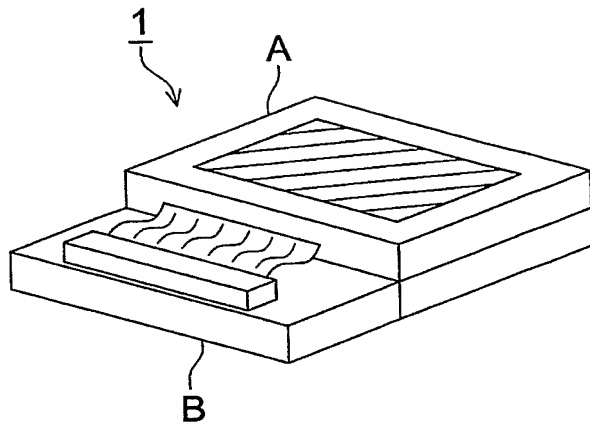
105 酸化バリウム（捕水剤）

106 窒素ガス

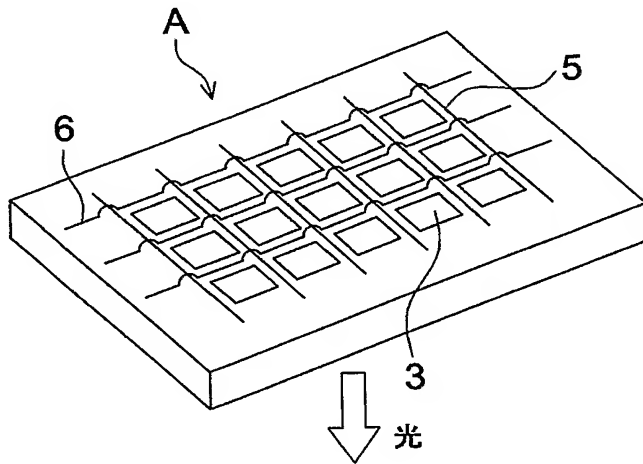
107 紫外線硬化型接着剤

【書類名】 図面

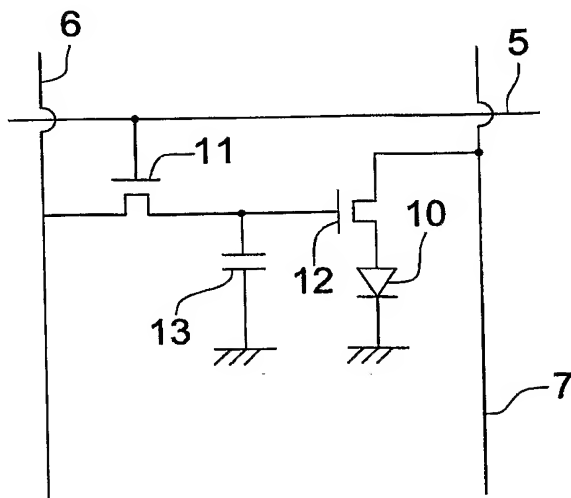
【図 1】



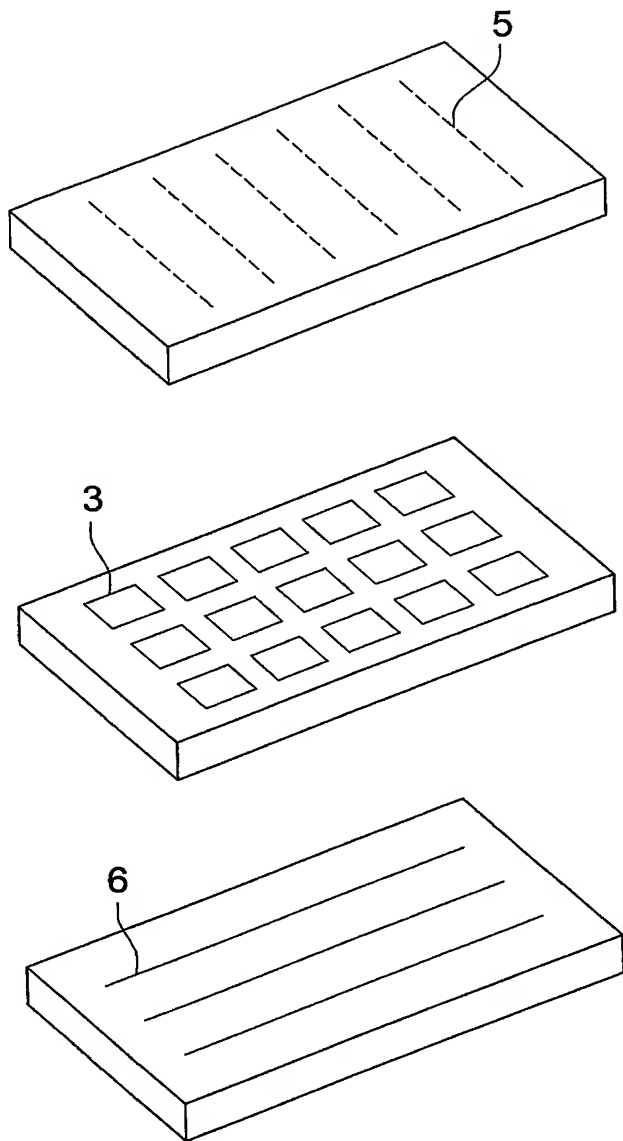
【図 2】



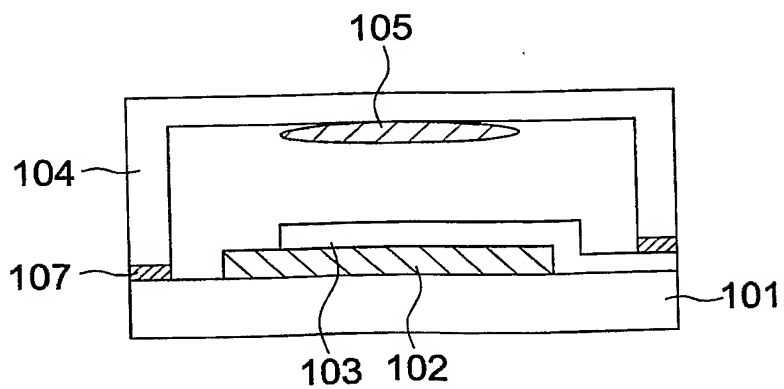
【図 3】



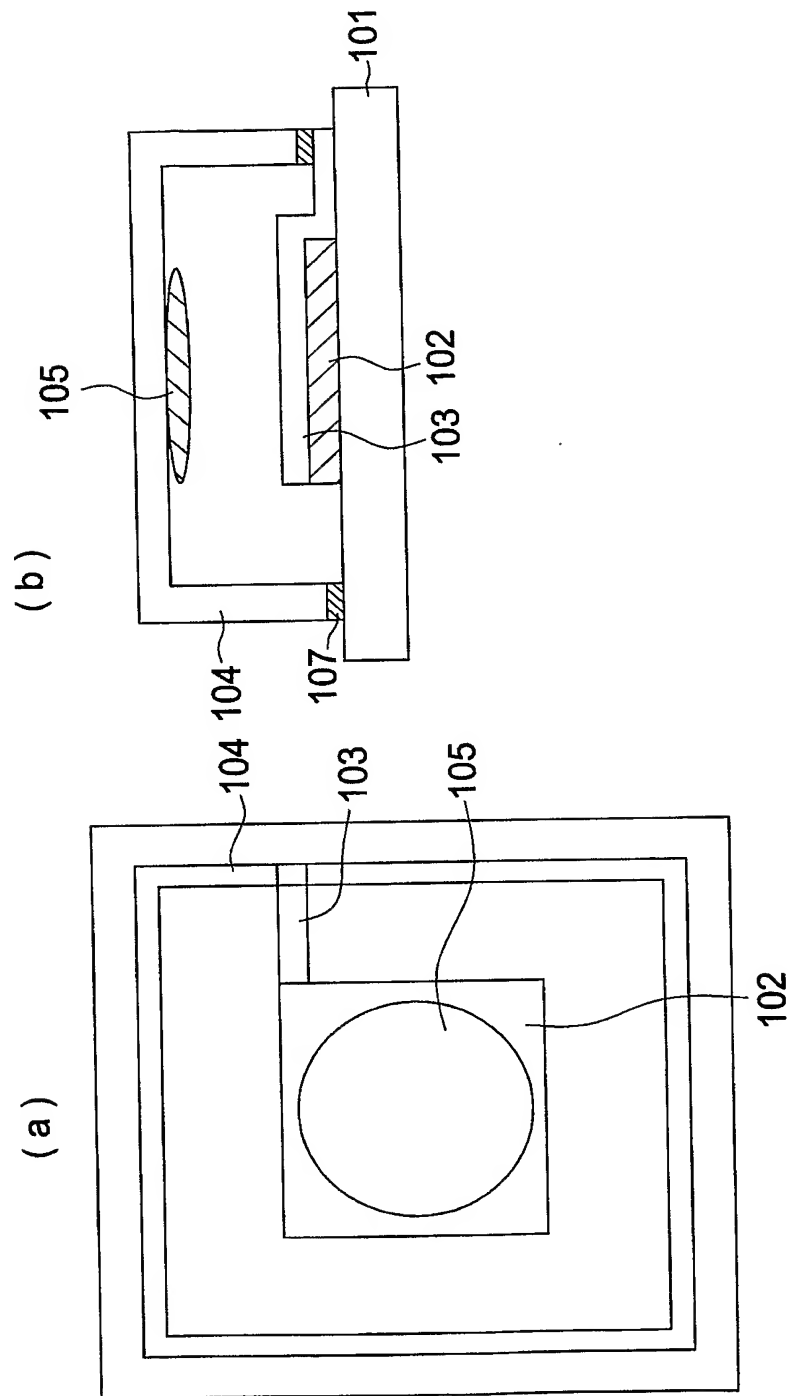
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 自由回転できないアリール基または自由回転出来ない芳香族複素環基を少なくとも一つ有する配位子を持つ白金錯体である有機EL素子材料と該素子材料を用いて、高い発光効率を示し、且つ、発光寿命の長い有機EL素子、照明装置及び表示装置を提供する。

【解決手段】 自由回転できないアリール基または自由回転できない芳香族複素環基を少なくとも一つ有する配位子と白金イオンとで形成される白金錯体を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2004-051538
受付番号	50400313356
書類名	特許願
担当官	第四担当上席 0093
作成日	平成16年 2月27日

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成16年 2月26日



特願 2 0 0 4 - 0 5 1 5 3 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 1 2 7 0 ]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 8 月 2 1 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 1 号

氏 名

コニカミノルタホールディングス株式会社